



L'oxydation des matières carbonées

Dominique Joseph

► To cite this version:

Dominique Joseph. L'oxydation des matières carbonées. Sciences de la Terre. Université d'Orléans, 1982. Français. NNT: . tel-00797882

HAL Id: tel-00797882

<https://theses.hal.science/tel-00797882>

Submitted on 7 Mar 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée

à l' Université d'Orléans
U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR D'ETAT SCIENCES PHYSIQUES

par

Dominique JOSEPH

(Docteur de specialite en geologie)

L'OXYDATION DES MATIERES CARBONEES

soutenue le 2 Février 1982

devant la commission d'examen:

MM. J. BARDOLLE _____ President

P. ALBRECHT _____

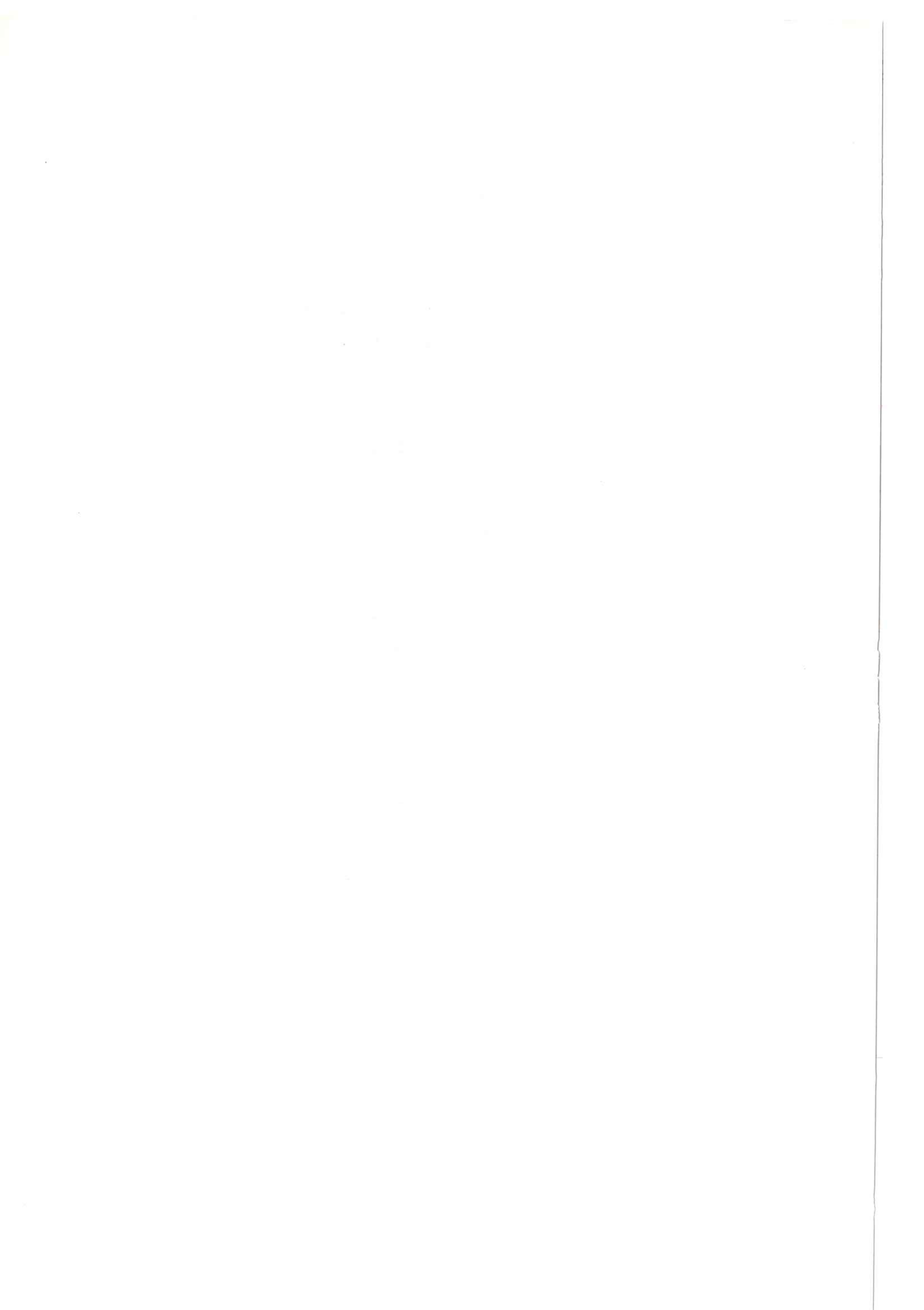
J. L. BOULMIER _____

J. FRIPIAT _____

Mme A. OBERLIN _____

MM J.C. TOURAY _____

Examineurs



A V A N T - P R O P O S

Ce travail a été réalisé au laboratoire Marcel Mathieu sous la direction de Madame A. OBERLIN sans laquelle, probablement, ce manuscrit n'aurait pas vu le jour.

Messieurs J. BARDOLLE et J.C. TOURAY, professeurs à l'Université d'Orléans ; P. ALBRECHT et J. FRIPIAT, directeurs de Recherches au C.N.R.S. ; J.L. BOULMIER, ingénieur au B.R.G.M. ont accepté de le juger.

Les analyses infra-rouge ont été réalisées à l'I.F.P. grâce à l'aide amicale de Mesdames C. LEBLOND et Y. DEBYSER.

J'ai eu également des contacts fructueux avec Messieurs R. PELET (I.F.P.), P.G. ROUXHET (Université Catholique de Louvain), P. COUDERC (laboratoire de recherche des brais, H.G.D., Vendin), Y. BERTAUD et P. HYVERNAT (L.R.F., Aluminium Pechiney) ainsi que Monsieur JARRY (Société A.T.X. ; responsable des analyses élémentaires).

Enfin, il m'est agréable de citer ici Madame M. RESSEGUET, à qui je dois la dactylographie et la mise en page, Mademoiselle B. DENIAUX, responsable des planches photographiques ainsi que J. AYACHE, D. AUGUE, F. BENSÂÏD, G. BERGEROLLE, M. BONIJOLY, S. BONNAMY, X. BOURRAT, S. de FONTON, J. GOMA, M. GUIGON, M. MONTHIOUX, J.N. ROUZAUD et M. VILLEY ; mes collègues et amis au laboratoire Marcel Mathieu.

Que toutes et tous soient remerciés ici.

Je dédie ce mémoire à Monsieur Michel OBERLIN, décédé récemment.

S O M M A I R E

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION.....	1
MISE AU POINT SUR LES DONNEES ACTUELLES RELATIVES A LA CARBONISATION, LA HOUILLIFICATION ET LA GRAPHITATION (PROGRESSIVE OU NON)....	5
1 - CARBONISATION.....	6
2 - GRAPHITATION.....	16
3 - CONCLUSION.....	21
CHOIX ET PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	22
1 - CHOIX DES ECHANTILLONS.....	23
2 - PYROLYSE.....	25
3 - OXYDATION.....	26
4 - PREPARATION POUR LA DIFFRACTION DES RAYONS X ET LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.....	26
5 - PROTOCOLE ANALYTIQUE.....	26
RESULTATS.....	28
<u>PREMIERE PARTIE : OXYDATION DES PRECURSEURS</u>	
1 - COMPORTEMENT MACROSCOPIQUE AU COURS DE LA PYROLYSE.....	30
2 - PERTES DE POIDS AU COURS DE L'OXYDATION.....	31
3 - EVOLUTION DE LA COMPOSITION ELEMENTAIRE.....	32
4 - EVOLUTION DES GROUPES FONCTIONNELS.....	38
5 - COMPARAISON AVEC LES CHARBONS.....	41
6 - APTITUDE A LA GRAPHITATION.....	42
7 - CONCLUSION.....	55
<u>DEUXIEME PARTIE : OXYDATION DES PRECURSEURS PREALABLEMENT PYROLYSES</u>	
1 - INTRODUCTION.....	62
2 - ANALYSES ELEMENTAIRES ET THERMOGRAMMES DES PYROLYSATS.....	63
3 - RETICULATION A 200° C DES DIFFERENTS PYROLYSATS.....	64
<u>TROISIEME PARTIE : PHASES CARBONEES PARTICULIERES</u>	
1 - DIFFRACTION DES RAYONS X.....	71
2 - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.....	72
3 - CONCLUSION.....	76
CONCLUSION.....	78

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that this is crucial for ensuring the integrity of the financial system and for providing a clear audit trail. The text also mentions that this practice helps in identifying any discrepancies or errors early on, which can then be corrected before they become more significant.

2. The second part of the document focuses on the role of the accounting department in managing the company's finances. It highlights the need for the accounting team to stay up-to-date with the latest financial regulations and to ensure that all transactions are properly recorded and classified. The text also notes that the accounting department plays a key role in providing management with the financial information they need to make informed decisions.

3. The third part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that this is crucial for ensuring the integrity of the financial system and for providing a clear audit trail. The text also mentions that this practice helps in identifying any discrepancies or errors early on, which can then be corrected before they become more significant.

4. The fourth part of the document focuses on the role of the accounting department in managing the company's finances. It highlights the need for the accounting team to stay up-to-date with the latest financial regulations and to ensure that all transactions are properly recorded and classified. The text also notes that the accounting department plays a key role in providing management with the financial information they need to make informed decisions.

5. The fifth part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that this is crucial for ensuring the integrity of the financial system and for providing a clear audit trail. The text also mentions that this practice helps in identifying any discrepancies or errors early on, which can then be corrected before they become more significant.

6. The sixth part of the document focuses on the role of the accounting department in managing the company's finances. It highlights the need for the accounting team to stay up-to-date with the latest financial regulations and to ensure that all transactions are properly recorded and classified. The text also notes that the accounting department plays a key role in providing management with the financial information they need to make informed decisions.

7. The seventh part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that this is crucial for ensuring the integrity of the financial system and for providing a clear audit trail. The text also mentions that this practice helps in identifying any discrepancies or errors early on, which can then be corrected before they become more significant.

8. The eighth part of the document focuses on the role of the accounting department in managing the company's finances. It highlights the need for the accounting team to stay up-to-date with the latest financial regulations and to ensure that all transactions are properly recorded and classified. The text also notes that the accounting department plays a key role in providing management with the financial information they need to make informed decisions.

9. The ninth part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that this is crucial for ensuring the integrity of the financial system and for providing a clear audit trail. The text also mentions that this practice helps in identifying any discrepancies or errors early on, which can then be corrected before they become more significant.

10. The tenth part of the document focuses on the role of the accounting department in managing the company's finances. It highlights the need for the accounting team to stay up-to-date with the latest financial regulations and to ensure that all transactions are properly recorded and classified. The text also notes that the accounting department plays a key role in providing management with the financial information they need to make informed decisions.

I N T R O D U C T I O N



Depuis environ dix ans, les recherches du laboratoire Marcel Mathieu ont porté sur le mécanisme de la carbonisation et de la houillification précédant le stade éventuel de la graphitisation (progressive ou non).

Ces problèmes ont une grande importance industrielle, soit parce que leur solution permet de valoriser diverses matières premières (telles que les produits pétroliers lourds ou les charbons), soit parce qu'elle permet, à partir de matières premières déjà couramment utilisées, d'améliorer les procédés de fabrication. Les principales industries intéressées sont les cokeries (cokes sidérurgiques), les fabricants d'électrodes (balais de moteurs, piles, fabrication de l'aluminium et de l'acier), les fabricants de graphite (échangeurs thermiques, produits spéciaux), enfin les producteurs de fibres de carbone (composites).

Ces problèmes ont également une grande importance théorique dans la connaissance des mécanismes naturels qui sont à l'origine des pétroles et des charbons.

Les travaux préliminaires du laboratoire, (voir p. 5 , mise au point sur les données actuelles) ont tous montré l'extrême importance de l'antagonisme hydrogène-réticulants sur le comportement des différents matériaux carbonés au cours des premiers stades de la carbonisation ou de la houillification (avant la fin du départ des goudrons ou celle de la fenêtre pétrolière). Ces travaux ont également montré que la texture poreuse acquise à ce moment gouverne entièrement les propriétés du carbone lorsqu'il est traité thermiquement par la suite. En particulier, elle gouverne entièrement l'aptitude à la graphitisation thermique qui s'établit éventuellement progressivement, entre 1600 et 3000° C. Or cette capacité de se transformer ou non en graphite, représente une des propriétés les plus intéressantes pour les industriels et le coût d'une matière première carbonée est pratiquement proportionnel à sa graphitabilité. Par exemple, le tableau 1 montre les prix et les tonnages de production française annuelle pour différents brais et cokes dont nous rappellerons brièvement

	Précx (F/T)	Tonnage (1000 T/an)	Usage	% S
<u>BRAIS</u>				
	1 500 F	-		
	1 700 F	170	Electrodes	
	5 000 F	6 - 6,5	Graphite	
<u>COKES</u>				
	< 1 250 F	11300	Briques réfractaires	> 4
	1400 - 1800 F	1000	Anodes	1 - 4 %
	≥ 2 000 F	< 1000	Electrodes	< 0,5 %

TABLEAU 1

l'utilisation. Les produits les moins coûteux, en même temps que les moins graphitables, ne peuvent être utilisés que comme cokes sidérurgiques. On les obtient par cuisson vers 1000-1200° C de charbons ou de mélanges de charbons. Les produits moyens (brai de houille et cokes regular) s'utilisent pour la fabrication de l'aluminium en tenant compte que la production d'une tonne d'aluminium consomme une demi-tonne de produits carbonés, déjà valorisés par la dépense d'énergie destinée à la cuisson vers 1200° C. Les cokes les plus hautement graphitables qui sont aussi les plus coûteux (cokes aiguille ou premium) s'utilisent, liés par les brais les plus chers, pour les électrodes des fours d'aciéries. La valeur ajoutée est ici encore plus grande car les électrodes sont chauffées à 3000° C pour obtenir du graphite synthétique.

En résumé, nos prédécesseurs au laboratoire ont montré que le diamètre moyen des pores d'un carbonisat est d'autant plus grand que le taux d'atomes réticulants contenu dans le précurseur est plus petit : ces atomes sont l'oxygène, le soufre et l'azote, l'oxygène étant de loin le plus actif. L'aptitude à la graphitisation est elle-même d'autant plus grande que les pores sont plus grands (voir détails, p. 20 et suivantes). Ces travaux ont été menés sur des produits de toutes sortes, pyrolysés sous atmosphère inerte de l'ambient à 3000° C ou sur des séries de produits naturels. Le but était de comprendre le mécanisme de la graphitisation et par conséquent de prévoir l'aptitude d'un produit donné à se transformer en graphite et éventuellement l'améliorer.

Pour compléter et quantifier les données déjà acquises, il fallait donc vérifier l'effet de l'oxygène, en soumettant divers produits à une oxydation expérimentale plus ou moins prolongée et effectuée à diverses températures. Nous avons choisi des échantillons naturels de charbon (lignite), de kérogène (kuckersite), de substance naturelle purifiée (sporopollénine) et des produits industriels (résines α , méso-phases, asphalte). Ces précurseurs ont été oxydés à l'air pendant des temps croissants et à différentes températures, d'abord à l'état brut, puis après avoir atteint divers degrés de pyrolyse. Ils ont été caractérisés par leur composition élémentaire, la nature et la concentration de leurs groupes fonctionnels (étude par spectroscopie infra-rouge) et par l'évaluation de leur aptitude à graphiter. Cette dernière propriété a été déterminée par chauffage des échantillons entre l'ambient et 3000° C en utilisant d'abord la diffraction des rayons X puis la microscopie et

la diffraction électroniques (complétées dans certains cas par l'étude de sections polies au microscope polarisant). Enfin les mêmes précurseurs ont subi des pyrolyses sous atmosphère inerte à des températures s'échelonnant de l'ambiant à 500° C (suivies par analyse thermique différentielle) avant de subir l'oxydation dans les mêmes conditions expérimentales et d'être étudiés de la même façon. On verra qu'on a pu ainsi, d'une part tirer des lois de l'oxydation applicables de façon générale aux matières carbonées en fonction de leur composition élémentaire et d'autre part, expliquer le comportement apparemment particulier de nombreux produits oxygénés (apparition de phases cristallisées mineures mêlées à une matrice non graphitable).

D'autres auteurs ont utilisé l'oxydation (généralement à l'état liquide) mais plutôt comme moyen d'analyser la matière organique en la fractionnant en éléments supposés plus petits et plus simples (van Krevelen, 1961 ; Vitorovic, 1980). Nous n'envisagerons aucun de ces problèmes dans le présent travail.

Avant d'exposer les résultats expérimentaux, nous ferons le point des connaissances actuelles sur la carbonisation, la houillification et la graphitisation étudiées par la diffraction des rayons X et les techniques modernes de la microscopie électronique. Seront rassemblées en annexe toutes les données numériques exploitées dans le texte.

$$x = 2$$

$$x = 2$$

$$x = 2$$

$$x = 2$$

$$x = 2$$

$$x = 2$$

$$x = 2$$

$$x = 2$$

$$x = 2$$

$$x = 2$$

$$x = 2$$

MISE AU POINT SUR LES DONNEES ACTUELLES RELATIVES

A LA CARBONISATION, LA HOUILLIFICATION ET LA GRAPHITATION (PROGRESSIVE OU NON)



1 - CARBONISATION

1. Introduction

D'abord focalisés sur l'étude des kérogènes : matières
carbs dissiminées contenues dans les roches (Oberlin et al., 1973a ;
Oberet al., 1974 ; Boulmier et al., 1975 ; Boulmier, 1976 ;
Oberet al., 1980a), les travaux du laboratoire ont ensuite porté
sur carbonisation des substances naturelles purifiées susceptibles
de servir de modèle (Villey et al., 1979 ; Rouxhet et al., 1979 ;
Oberlin et al., 1980b ; Villey, 1979) ainsi que sur celle des résidus
lourds pétroliers (Shiraishi et al., 1978 ; Auguié et al., 1980, 1981 ;
Auguié 1979 ; Monthioux, 1980 ; Monthioux et al., 1981) puis sur les
charbon et les anthracites (Oberlin et al., 1972a ; Oberlin et al.,
1975a ; Rouzaud et al., 1981a ; Rouzaud et al., 1981b ; Bény-Basset
et al., 1981) afin de comparer les processus naturels et expérimentaux.
En effet, l'énergie d'activation de la carbonisation qui se produit
en quelques heures entre l'ambiant et plus de 1000° C, étant comprise
entre 50 et 70 Kcal mole⁻¹, l'extrapolation des diagrammes d'Arrhénius
aux temps géologiques montre que la durée de la vie sur la terre
(estimée à plus de deux milliards d'années) est suffisante pour mener
à son terme la carbonisation par le simple effet du gradient géothermi-
que (la température est ici comprise entre 100 et 250° C). Ces études
ont montré (à la vitesse de chauffe près qui est naturellement très
différente) qu'il existe une bonne similitude entre la diagenèse et la
pyrolyse sous atmosphère inerte. On verra que la conclusion la plus
importante de cet ensemble de travaux est que toutes les matières car-
bonées naturelles ou artificielles, houillifiées ou carbonisées, se
comportent de façon similaire. Des molécules polyaromatiques se dévelop-
pent, toutes inférieures à 10 Å (12 cycles) isolées ou empilées. Au
cours de l'évolution vers le carbone, ces unités structurales de base
se rapprochent puis s'associent localement parallèlement
(orientation moléculaire) dans des régions plus ou moins étendues.
A la fin de la carbonisation, on obtient une masse poreuse semblable
à un paquet de feuilles de papier froissé (de Fonton et al., 1980 ;
Oberlin et al., 1980b ; Bonijoly et al., 1981). Les zones orientées
forment les parois de pores. La grande variété existant dans les

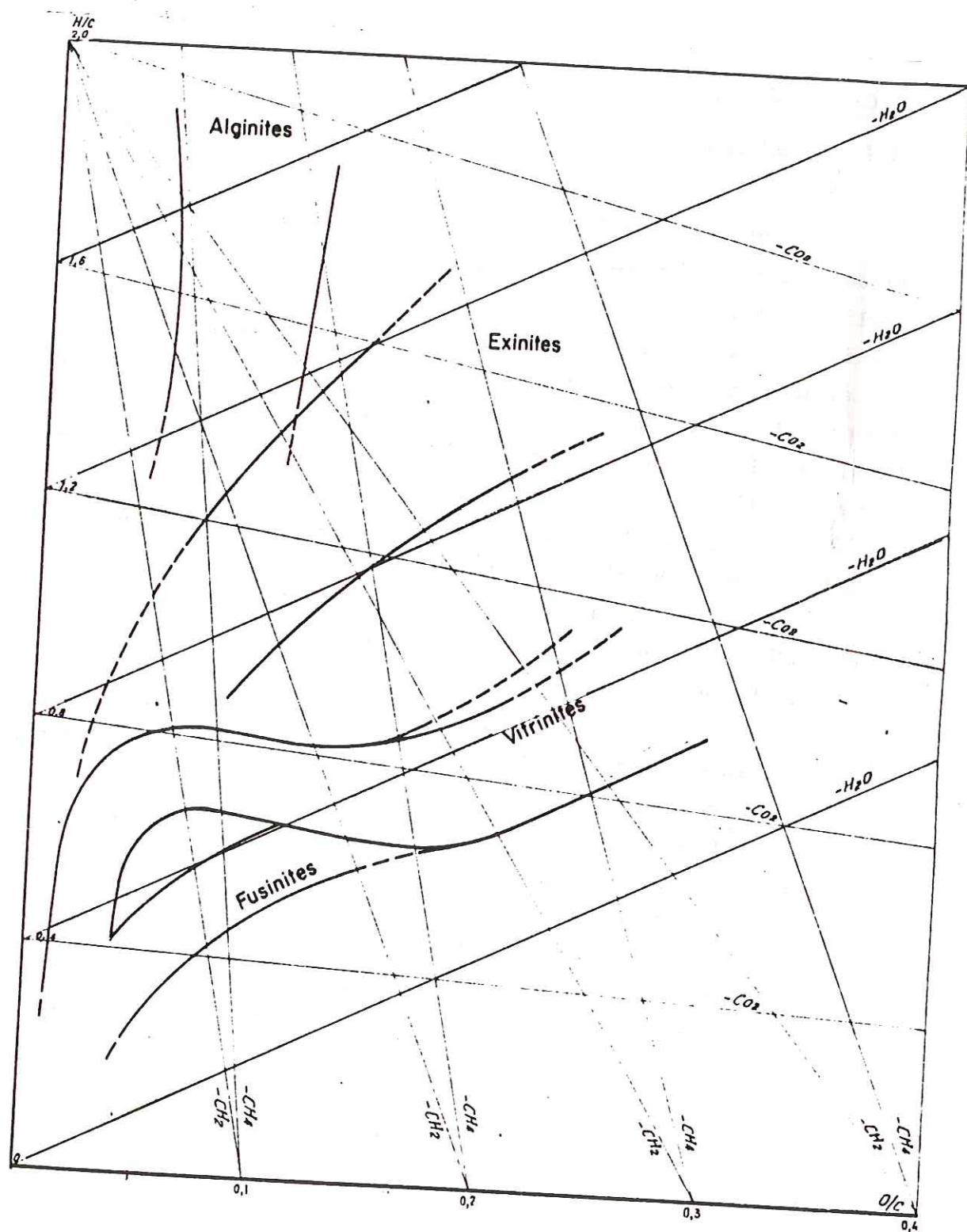


FIGURE 1 - Diagramme de Van Krevelen.
(d'après Van Krevelen, 1961)

carbones, jointe à l'extrême variété de leurs propriétés ne provient que de la taille de la porosité, elle-même initialement fixée par l'étendue de l'orientation moléculaire. Elle varie de moins de 50 Å (carbones microporeux) à quelques centaines de micromètres (carbones macroporeux).

1.2. Kérogènes et substances modèles

Lorsqu'un sédiment s'enfouit et se trouve soumis au gradient géothermique il perd dans une première phase des matières volatiles. D'abord de l'eau et du gaz carbonique puis des hydrocarbures. Dans une seconde phase, il perd des gaz : méthane et hydrogène. Il est commode de représenter l'évolution du résidu (kérogène) qui s'enrichit progressivement en carbone dans un diagramme de van Krevelen (fig. 1). Dans ce diagramme, on porte en abscisse le rapport atomique O/C et en ordonnée le rapport atomique H/C. Lorsque le matériau contient peu ou pas d'autres atomes (S et N, par exemple), ce qui est le cas des kérogènes, un tel diagramme représente de façon satisfaisante les données de l'analyse élémentaire. On peut y suivre ainsi commodément les chemins d'évolution des matières organiques naturelles qui vont toutes tendre vers le pôle carbone pur (origine du diagramme) au fur et à mesure des progrès de la diagenèse. Bien que tout le diagramme puisse être occupé, pour des matériaux de même origine biologique on s'aperçoit que l'évolution suit une bande assez étroite. Une généralisation de ces résultats est présentée par Durand et al. (1980). Par exemple, une matière organique du Toarcien du bassin de Paris dont l'évolution croît avec l'enfouissement suit le chemin II. Les précurseurs sont en général dans ce cas, des algues, du plancton, des spores et du pollen. Au contraire, les charbons et les kérogènes d'origine humique (végétaux supérieurs) suivent le chemin III. Le chemin I, moins fréquent pour les substances naturelles existe cependant pour des produits d'origine purement algaire (Kerosen Shale, par exemple, ou Bogheads).

J.L. Boumier et al. ont montré que très précocement apparaissent dans la matière carbonée des structures polyaromatiques planes, isolées ou empilées (unités structurales de base). Elles ont été mises en évidence au microscope électronique de façon très simple grâce à leur périodicité marquée (Oberlin et al. 1972b ; Oberlin, 1979). En effet, de telles structures sont assimilables à des petits feuillets graphitiques.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and the role of the auditor in ensuring the integrity of the financial statements.

2. The second part of the document outlines the various methods used to audit financial statements, including the use of sampling techniques and the importance of understanding the client's business and internal controls.

3. The third part of the document discusses the various types of audit opinions that can be issued, including unqualified, qualified, and adverse opinions, and the factors that can lead to a qualified or adverse opinion.

4. The fourth part of the document discusses the various ethical considerations that auditors must be aware of, including the importance of independence, objectivity, and confidentiality.

5. The fifth part of the document discusses the various legal considerations that auditors must be aware of, including the importance of understanding the applicable laws and regulations.

6. The sixth part of the document discusses the various professional standards that auditors must adhere to, including the importance of following the standards set by the Institute of Chartered Accountants.

7. The seventh part of the document discusses the various challenges that auditors face in their work, including the increasing complexity of financial transactions and the need to stay up-to-date on the latest developments in the field.

Elles fournissent donc des faisceaux diffusés sélectivement lorsque le faisceau d'électrons incident les frappe. Isolées, elles fournissent six faisceaux diffus 10 et six faisceaux 11 correspondant à la diffusion par les rangées d'atomes de carbone répartis de façon hexagonale dans la couche aromatique (on n'attribue à ces faisceaux que deux indices car la molécule isolée n'a qu'un ordre bipériodique). Lorsque deux structures aromatiques ou une partie de chacune d'elles se trouvent parallèles, un faisceau diffracté supplémentaire apparaît (le faisceau 002) correspondant à la réflexion de Bragg sur le plan des couches parallèles. Si, dans le plan du diagramme de diffraction électronique (formé au plan focal image de la lentille objectif), on place un diaphragme (diaphragme objectif) qui ne laisse passer qu'un de ces faisceaux et qu'on forme l'image optique avec ce seul faisceau, toutes les molécules du fragment observé, *orientées parallèlement entre elles dans la masse*, vont apparaître dans l'image comme des domaines lumineux sur un fond noir. En déplaçant l'un par rapport à l'autre le diaphragme et l'anneau 002 puis en explorant de la même façon les halos 10 et 11, on fera apparaître successivement comme des domaines lumineux sur un fond noir, toutes les unités structurales de base du fragment, qu'elles soient formées de molécules isolées ou empilées. Si leur taille est inférieure au pouvoir séparateur permis par le diaphragme objectif (environ 7 Å dans ces expériences), elles apparaîtront comme des domaines ayant la taille du pouvoir séparateur (environ 7 Å). Si elles sont plus grandes, on pourra déterminer leur forme et les mesurer. Après avoir effectué un certain nombre de fois une exploration complète, on s'est en général borné à faire du fond noir 002 qui fait apparaître les empilements de chaque unité structurale de base vus sur la tranche. On a trouvé par cette méthode que le diamètre des molécules polyaromatiques ne dépasse pas 10 Å (~ 12 cycles) et qu'elles s'empilent en général par 2 ou 3. Elles sont réparties au hasard dans la matière carbonée.

Les mêmes auteurs ont montré que là où les chemins convergent dans le diagramme de van Krevelen, apparaît brusquement une orientation moléculaire dans la matière carbonée (fin de la fenêtre pétrolière). Cette orientation est d'autant plus étendue que la matière organique initiale était plus pauvre en oxygène. Dans les images en fond noir 002, cette orientation se traduit par une ségré-

gation des domaines lumineux en nuages séparés par des zones sombres (voir, par exemple, le cliché c de la planche III). L'étendue de l'orientation moléculaire est donnée par l'étendue du nuage de domaines lumineux.

Ces résultats ont montré que subsistait le souvenir de la composition élémentaire du précurseur puisqu'un kérogène de lignée I montre une étendue de l'orientation moléculaire voisine de 1000-2000 Å. Pour un kérogène de lignée II, elle décroît à 200-300 Å et à 50-100 Å pour un kérogène de lignée III. Ceci est un indice géologique de première importance car l'orientation moléculaire s'établit à un stade d'évolution où les autres méthodes analytiques sont peu sensibles. Comme le rendement pétrolier est d'autant plus grand qu'on se rapproche d'une lignée I, il est important de connaître à quelle lignée appartenait une matière carbonée très évoluée.

Les mêmes auteurs ont enfin montré qu'en chauffant un échantillon naturel très peu évolué^{*}, on lui faisait suivre artificiellement un chemin d'évolution voisin de celui que lui aurait imposé la nature. Ceci a incité M. Villey et al. à simuler thermiquement l'évolution naturelle en se servant de matériaux biologiques purifiés. A cette fin, ont été choisis une cire naturelle (lignée I), des spores débarassées de leur cuticule par lavage acide (lignée II) et du lignite purifié (lignée III). Par une analyse très poussée, utilisant la spectrométrie infra-rouge, la RPE, les analyses thermiques (thermogravimétriques et analyse thermique différentielle), l'analyse élémentaire et la microscopie électronique, il a été dégagé les principales étapes de la carbonisation dont le mécanisme a pu être expliqué. Ces travaux ont en outre confirmé que les substances modèles suivent la même évolution que celle rencontrée dans la nature. *→ En quant aux compositions peut-être mais la structure non*

On peut donc maintenant décrire précisément les grandes étapes de la houillification ou de la carbonisation et montrer en quoi résident les différences propres aux différents précurseurs. Pour ce faire, on s'est servi comme repère de l'analyse thermique différentielle (fig. 2).

^{*}La carbonisation, comme la graphitisation étant des phénomènes cinétiques, la vitesse de chauffe a été fixée une fois pour toutes pour tous les travaux du laboratoire, à 4° C mn⁻¹ pour la carbonisation et environ 20° C mn⁻¹ pour la graphitisation.

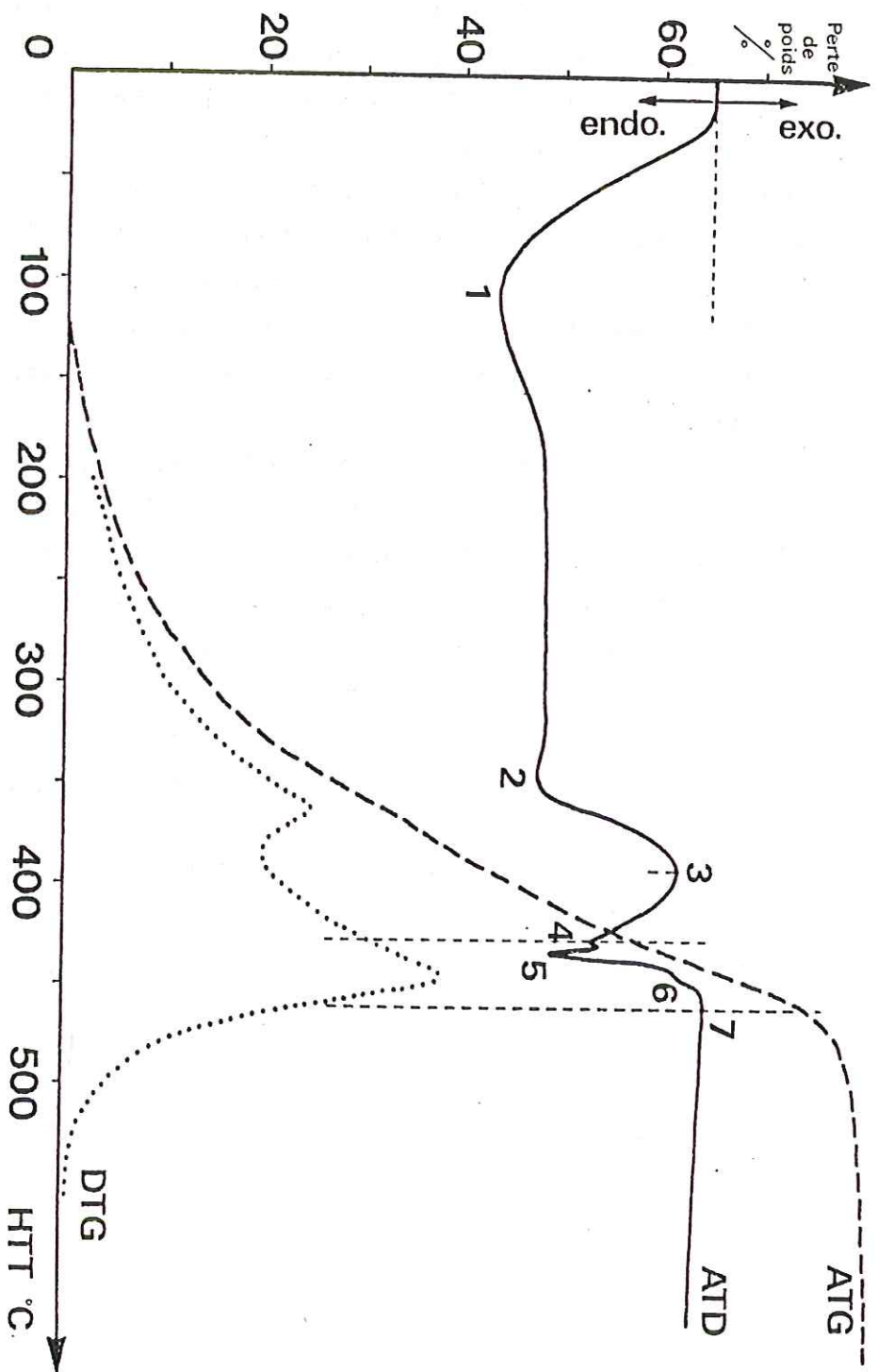


FIGURE 2 - Courbes d'analyse thermique différentielle (A.T.D.), thermo-gravimétrique (A.T.G.) et de la dérivée de cette dernière (D.T.G.), de la sporopollénine. (d'après M. Villey, 1978).

1) Après le départ de tout ou partie des fonctions oxygénées (fig. 2, points 1 et 2), les hydrocarbures eux-mêmes s'échappent. Leur départ est mis en évidence par un endotherme de l'ATD (après le point 3 de la figure 2), la croissance de la dérivée de la perte de poids (fig. 2), la décroissance du nombre de groupes CH aliphatiques et l'augmentation des CH aromatiques. En même temps, croissent la réflectance et la concentration en radicaux libres. Il apparaît des unités structurales de base de moins de 10 Å. Chacun de ces petits empilements élémentaires de couches graphitiques est séparé de ses voisins par des fonctions non aromatiques greffées sur ses bords. Ces fonctions ont en outre pour effet de diminuer le parallélisme des couches dans une unité structurale de base et d'en faire varier considérablement l'écartement. Les unités structurales de base ainsi diluées dans un ciment non aromatique, se rapprochent les unes des autres et s'homogénéisent en espacement inter-feuillet au fur et à mesure du départ des hydrocarbures.

Au cours du départ des hydrocarbures se produit le début de la plastification (point 4 de la figure 2) suivi par un abaissement plus ou moins prononcé de la viscosité qui s'accompagne d'un dégazage fort semblable à une ébullition. Après être passée par un minimum (maximum de fluidité, point 5 de la figure 2) et un dégazage maximum (point 6 de la figure 2) correspondant au maximum de la vitesse de départ des hydrocarbures, la viscosité croît à nouveau et le matériau d'abord visco-élastique devient un solide cassant. Un peu avant la fin du départ des hydrocarbures (point 7 de la figure 2) apparaît soudainement l'orientation moléculaire locale. Elle coïncide avec le maximum de concentration des groupes CH aromatiques et précède le maximum de concentration des radicaux libres. Cette orientation est provoquée par les contraintes d'écoulement introduites au cours du dégazage, par les bulles en mouvement dans un liquide de plus en plus visqueux. Les molécules aromatiques anisotropes tendent alors à aligner leurs plans parallèlement à la direction des écoulements, ce qui produit des zones d'orientation locale très variables en direction. Leur étendue est également très variable selon la viscosité du milieu. La mobilité des empilements élémentaires est évidemment maximum lorsque les bords des petits feuillets graphitiques ne sont saturés que par l'hydrogène (extremum des groupes CH aromatiques). A la fin du départ des goudrons (palier de la figure 2), le matériau est un solide cassant

et poreux (semi-coke). Les zones orientées forment les parois des pores de forme incurvée, les molécules aromatiques étant parallèles à l'interface.

Outre la composition élémentaire du précurseur, l'étendue des zones orientées dépend beaucoup des conditions expérimentales. La richesse en hydrogène et toutes les conditions favorables à la mobilité des unités structurales de base (rétention des goudrons, pyrolyse sous pression ou pyrolyse rapide) augmentent considérablement la taille de l'orientation moléculaire. La richesse en oxygène ainsi que le chauffage lent ou sous vide provoquent l'effet inverse. L'effet de l'oxygène a été attribué aux pontages provoqués entre unités structurales de base voisines, limitant leur mobilité.

2) Un deuxième stade de la houillification ou de la carbonisation correspond au départ des gaz. Les unités structurales de base ne sont plus séparées que par des défauts et de rares hétéroatomes, les couches y sont donc finalement parallèles et équidistantes (Oberlin et al., 1975b). L'orientation moléculaire s'améliore (la désorientation mutuelle de deux unités structurales de base adjacentes passe de $\pm 30^\circ$ à $\pm 15^\circ$), les électrons π se développent et la concentration en radicaux libres décroît. Les unités structurales de base ne croissent absolument pas en taille (même en diamètre, même en épaisseur) mais étant rapprochées au maximum, elles ne sont plus séparées que par des joints de torsion et d'inclinaison dans le plan desquels sont rassemblés tous les défauts (hétéroatomes, liaisons tétraédriques, liaisons pendantes). On peut, à ce niveau qui représente la fin de la carbonisation, considérer que chaque zone orientée est devenue un paquet de couches aromatiques distordues, plus grandes que les unités structurales de base et présentant une texture caractéristique en zigzag. Le diamètre maximum de chaque paquet est un peu plus petit que l'étendue de l'orientation moléculaire initiale par suite du rapprochement mutuel des unités structurales de base. Son épaisseur par contre, est considérablement réduite par rapport à l'étendue initiale (on voit, par exemple sur le cliché c de la planche I que les nuages de domaines lumineux représentant chacun une zone orientée sont à peu près isométriques). Ceci est dû à plusieurs causes. Tout d'abord le rapprochement vers $3,44 \text{ \AA}$ de l'espacement de deux molécules empilées dans une unité structurale de base (rapprochement considérable puisque dans certains

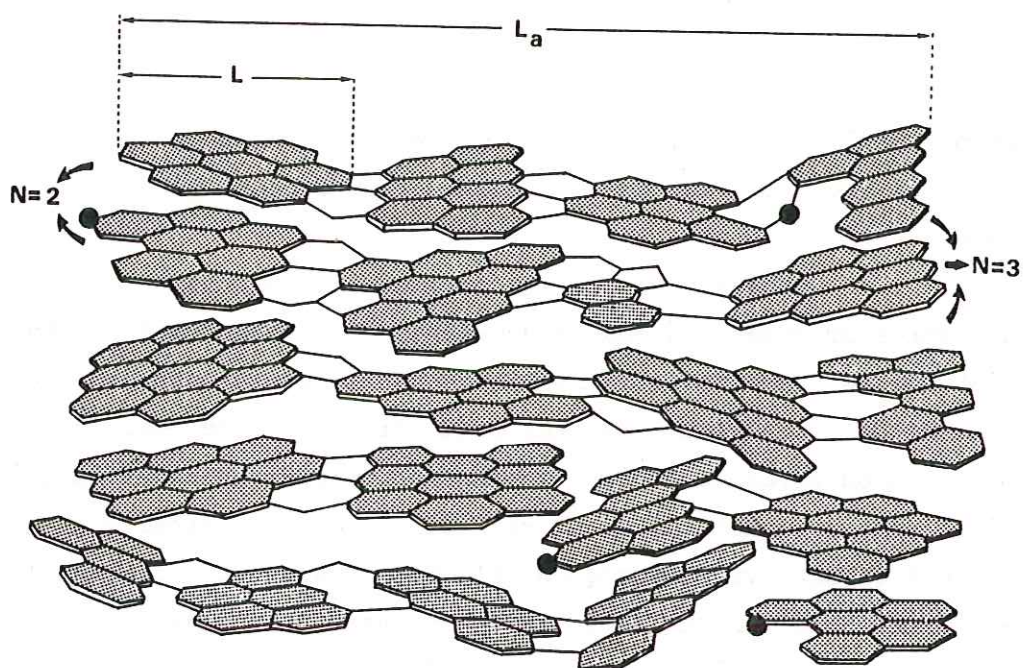


FIGURE 3a - Modèle de l'orientation moléculaire d'un carbone turbostratique à l'échelle d'une unité structurale de base.

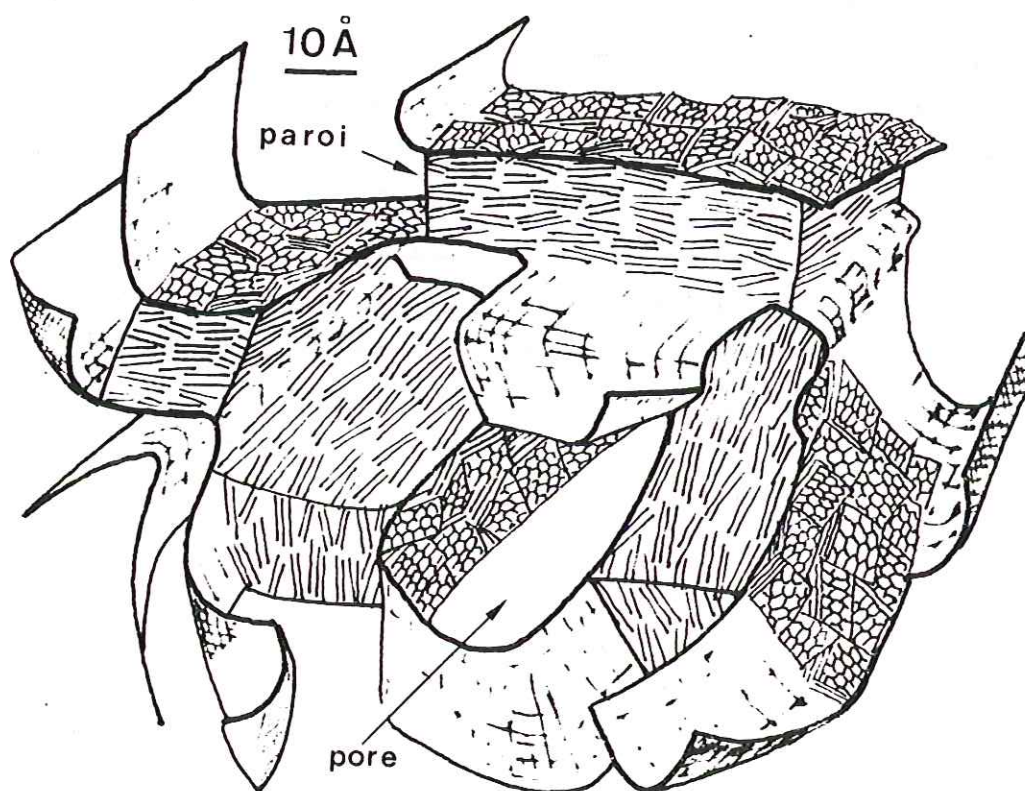


FIGURE 3b - Modèle de texture en "papier froissé" des carbones poreux.

cas, la distance interfeuille⁰t initiale dépassait 8 Å). Ensuite, il y a manifestement une disparition de la porosité initialement due au fort degré de désorientation mutuelle ($\pm 30^\circ$). Chaque paquet de couches distordues en zigzag constitue donc la paroi d'un pore dont le diamètre est approximativement celui de l'orientation moléculaire initiale. Comme les pores formés au départ étaient très irréguliers, ceux-ci le sont aussi, et la texture en papier froissé demeure semblable à celle formée initialement. La figure 3a illustre à l'échelle de l'unité structurale de base le modèle de l'orientation moléculaire tandis que la planche IVg en est la représentation directe. La planche IVg (à comparer à la figure 3a) correspond à une technique particulière de microscopie électronique, celle des franges de réseau. On fait réinterférer dans le plan de l'image, le faisceau transmis sans déviation par l'objet et le faisceau 002 diffracté par le plan des couches aromatiques, tous les autres faisceaux étant éliminés par le diaphragme objectif. On obtient ainsi une série de franges alternativement sombres et brillantes qui représentent la projection sur le plan d'observation des couches aromatiques. L'angle de Bragg 002 étant, pour les électrons, inférieur au degré, ceci revient à visualiser par une frange sombre ou brillante chaque couche aromatique vue sur la tranche. On obtient ainsi la longueur L de la partie parfaite d'une couche, c'est-à-dire le diamètre d'une unité structurale de base et le nombre N de couches parallèles, c'est-à-dire l'épaisseur d'une unité structurale de base. Enfin, on visualise aussi la texture en zigzag des zones orientées. La figure 3b reproduit à plus petite échelle, le modèle de papier froissé commun à tous les carbones poreux. Seule cette échelle change lorsqu'on passe d'un carbone microporeux (50-250 Å) à un carbone mésoporeux (300-3000 Å) puis à un carbone macroporeux (plusieurs micromètres).

1.3. Résidus lourds pétroliers, brais, asphaltes et asphaltènes

Certains produits particulièrement pauvres en oxygène et riches en hydrogène, tels que les brais de houille et de pétrole se plastifient à des températures beaucoup plus basses que celles indiquées sur la figure 2, c'est-à-dire qu'ils présentent une viscosité très basse (de l'ordre de 10 000 poises, celle d'une huile de graissage automobile par exemple) dès qu'on dépasse 120-150° C. Lorsque la

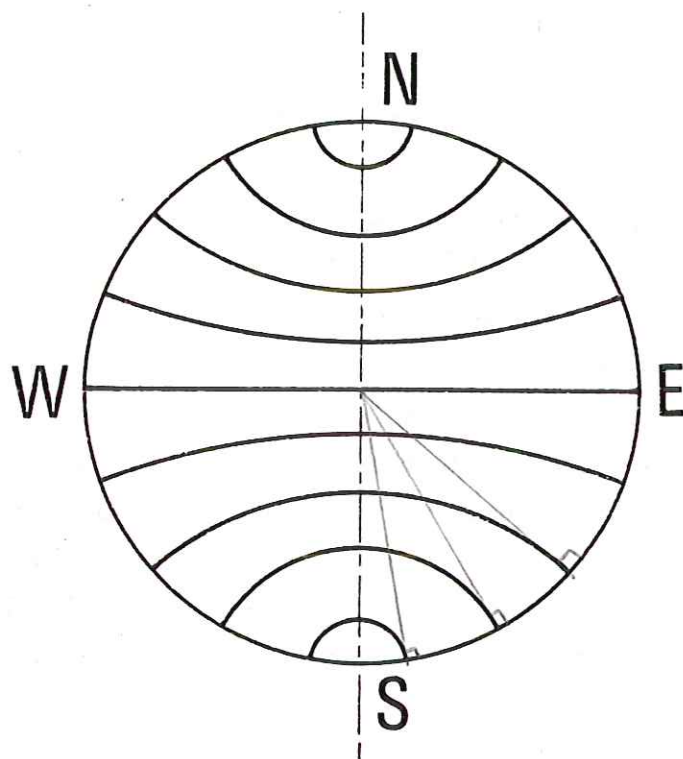


FIGURE 4 - Modèle de texture de la mésophase.
(d'après Brooks et Taylor, 1968).

température de pyrolyse croît, on assiste vers 450-480° C à la démixtion apparemment soudaine dans le liquide, de gouttes anisotropes au microscope optique polarisant. Leur taille varie du micromètre au 1/10 mm. On a donné à ces gouttes qui sont des cristaux liquides, le nom de mésophase (Brooks et Taylor, 1968). Un modèle établi par ces auteurs a été vérifié au laboratoire par l'étude en fond noir 002 de coupes effectuées à l'ultra-microtome (Auguié et al., 1980). Dans ce modèle, les couches aromatiques sont arrangées comme le réseau des latitudes dans une mappemonde (fig. 4). A partir de sections de ce modèle effectuées géométriquement dans toutes les directions possibles, on a pu retrouver avec leur fréquence toutes les images de fond noir 002 calculées. Les images de franges de réseau montrent des molécules aromatiques, d'environ 10 Å de diamètre, organisées en piles d'assiettes plus ou moins fléchies. Cet aspect hautement ordonné est caractéristique d'un cristal liquide disquotique (Billard, 1980). Lorsque la température atteint presque le point de resolidification, ces sphères coalescent puis forment les parois d'un solide macroporeux. L'ordre disquotique disparaît, par suite des contraintes de la coalescence et l'on obtient une texture absolument similaire à celle de tous les autres carbonisats, c'est-à-dire la texture de la figure 3b. On voit que le modèle de la figure 3 convient encore à ces carbones particuliers. Les pores y sont simplement si grands, à cause de la grande taille des sphères de mésophase initiales, que le broyage conduit à des fragments de paroi de pores lamellaires où les couches aromatiques sont partout parallèles au plan de la lamelle. En fond noir 002, si les lamelles se posent suivant leur plan, elles sont toujours éteintes. Si elles se posent obliquement, elles fournissent des diagrammes de diffraction électronique contenant deux arcs 002 (voir pl. VII b). Dans ce cas, la lamelle est toute entière composée de domaines lumineux de 10 Å si le diaphragme objectif intercepte le faisceau 002 (voir pl. VII a). Elle est toute entière éteinte pour toutes les autres positions du diaphragme. La mésophase coalescée représente donc l'étendue maximum de l'orientation moléculaire.

Dans certains autres produits pétroliers lourds tels qu'asphaltes et asphaltènes, on trouve soit des mésophases, soit des orientations moléculaires de toutes tailles pouvant atteindre moins de 50 Å. Ici encore, l'étendue de l'orientation moléculaire est

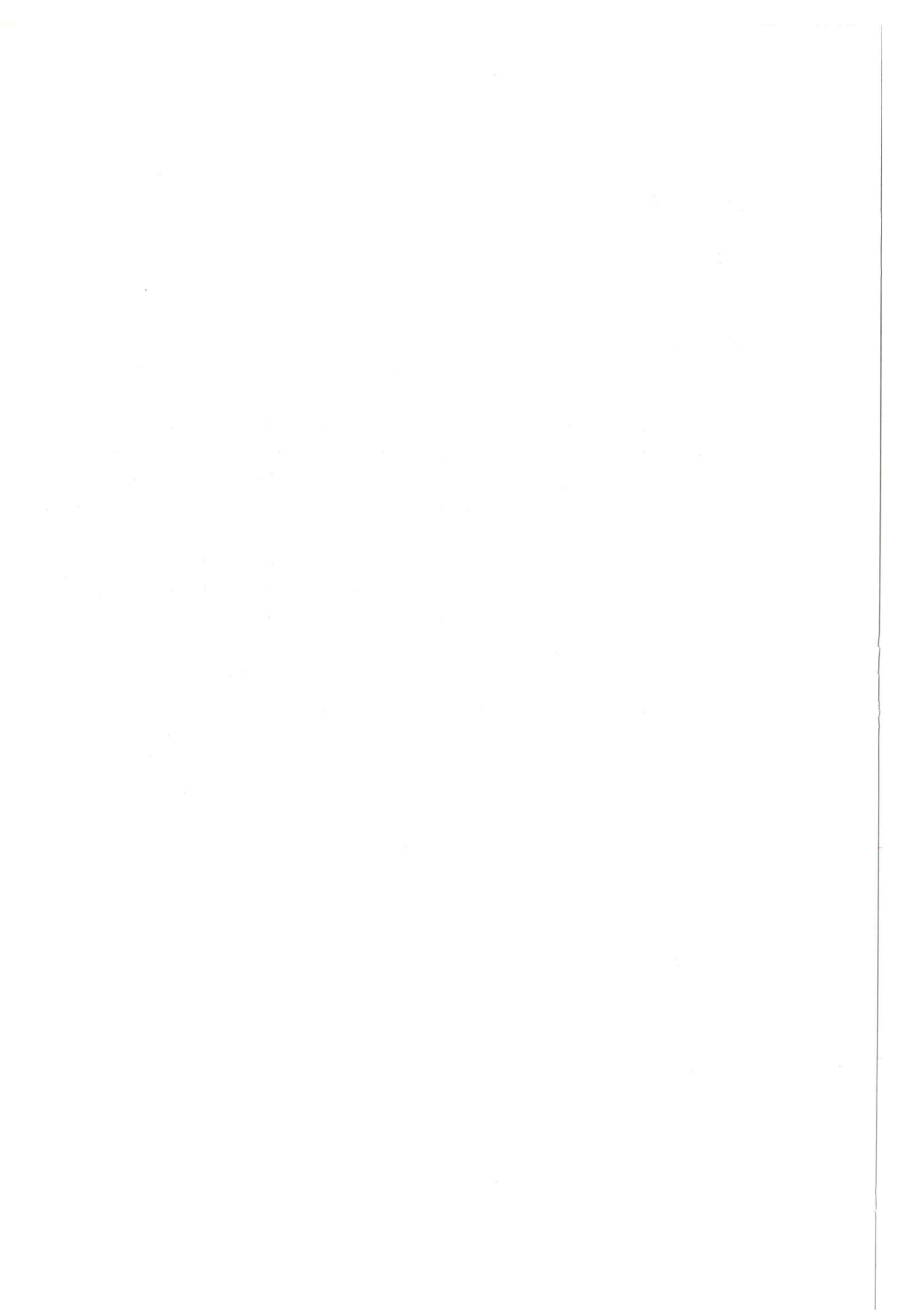
d'autant plus réduite que le taux d'atomes réticulants (O, S, N) est plus élevé.

1.4. Charbons à vitrinite

Ces matériaux ne présentent en apparence pas de différence de comportement avec les autres matériaux carbonés. Etant au départ très oxygénés, ils acquièrent naturellement une orientation moléculaire de faible étendue (50-100 Å). Toutefois, on constate dans les diagrammes de van Krevelen qu'ils perdent relativement précocement la majeure partie de leurs fonctions oxygénées. C'est ainsi que certains d'entre eux (charbons cokéfiant) dont la composition chimique est telle que leurs points figuratifs se placent au voisinage des brais, se plastifient lorsqu'on les chauffe et fournissent des sphères de mésophase. Ce fait en apparence paradoxal attire à la fois l'attention sur l'effet de l'oxygène et sur celui de la vitesse de chauffe, c'est l'influence du départ de l'oxygène qu'il nous paraît nécessaire de retenir pour la compréhension du présent travail.

Lorsqu'on considère des charbons de rang très élevé (anthracites) situés dans la zone de départ des gaz, c'est-à-dire ayant déjà acquis leur orientation moléculaire, on se rapproche de la fin de la houillification et de nombreux auteurs les considèrent comme les précurseurs du graphite. En fait, dès ce degré de houillification, au gradient géothermique s'ajoute la pression lithostatique jointe ou non aux efforts tectoniques. Il devient donc nécessaire de prendre en compte, outre l'effet purement thermique, l'existence de contraintes de cisaillement. Celles-ci se développent au niveau des joints entre parois de pores et des joints de torsion et d'inclinaison entre unités structurales de base. Ces forces tendent à aplatir les pores parallèlement au lit (Oberlin et al., 1972a ; 1975a). Il en résulte une texture hautement anisotrope qui s'étend à très grande distance. Il ne faut évidemment pas confondre cette orientation statistique à longue distance avec l'orientation moléculaire locale (parois de pores) à laquelle elle se superpose. Ces matériaux ne sont pas cristallisés, ils sont turbostratiques (cristallisation bipériodique).

Au stade suivant de la houillification (métaanthracites), les contraintes de cisaillement ont augmenté d'intensité et provoquent



la rupture de certaines parois de pores. Ceux-ci coalescent et leur taille augmente mais les joints entre unités structurales de base restent intacts et la texture en zigzag demeure. Les matériaux deviennent méso puis macroporeux au fur et à mesure que leur teneur en carbone croît mais ils restent turbostratiques. Ils représentent presque le stade du carbone pur ($\sim 98\%$).

A ces produits courants et exploités industriellement s'ajoutent des "raretés" minéralogiques, en général mal connues, dont nous ne parlerons pas ici à l'exception des cokes naturels. Lorsqu'une matière carbonée se trouve au contact d'une venue éruptive ou volcanique (Feys et al., 1967 ; Bonijoly, 1980) seul augmente le gradient de température. Le matériau se transforme alors en semi-coke ou en coke absolument similaires à ceux que l'on obtient au laboratoire par pyrolyse rapide sous atmosphère inerte. Il est alors frappant de constater qu'en général, les orientations moléculaires sont plus étendues que leurs homologues uniquement produites par le gradient géothermique normal à partir du même type de matériau. Ici encore, l'effet de la vitesse de chauffe est important. Plus la chauffe est rapide, plus l'orientation moléculaire est étendue.

1.5. Conclusion

Naturelle ou provoquée par la pyrolyse, la carbonisation conduit à un matériau très riche en carbone ($> 98\%$) qui est toujours poreux (micro, méso ou macroporeux). Les parois de pores sont formées d'unités structurales de base associées en zigzag. Leurs couches aromatiques sont parallèles à l'interface paroi-pore. La forme des pores est très irrégulière et les parois en sont toujours incurvées avec un rayon de courbure définissant la taille de la porosité. Ce rayon de courbure est fixé par l'étendue de l'orientation moléculaire initiale. Il ne varie pas avec le degré de carbonisation ou de houillification, non plus que la taille moyenne des unités structurales de base. Ces matériaux ne sont jamais cristallisés à trois dimensions mais turbostratiques, c'est-à-dire que les couches empilées parallèlement dans une unité structurale de base sont en désordre rotationnel complet.

2 - GRAPHITATION

2.1. Formation naturelle du graphite

C'est au niveau de la graphitisation que cessent les analogies entre l'évolution naturelle et expérimentale. En effet, si on applique les lois cinétiques de la graphitisation thermique ($E \sim 260 \text{ Kcal mole}^{-1}$) aux conditions de température les plus élevées rencontrées dans le métamorphisme, on aboutit à des durées dépassant 10^{30} fois l'âge de la terre. Cette considération exclut toutes les théories de formation du graphite naturel par un processus purement thermique. On a montré que, dans la nature, le graphite se forme par une suite de transformations de phase (Bonijoly, 1980 ; Bonijoly et al., 1981) similaires à celles qu'on provoque au laboratoire par chauffage d'un carbone microporeux sous une pression de 5 kbars (Inagaki et al., 1977 ; de Fonton, 1980). A partir des macropores des métaanthracites, une rupture supplémentaire des parois se produit en même temps que se rompent les joints entre unités structurales de base adjacentes. La structure en zigzag disparaît soudainement. Les macropores restant deviennent polyédriques. Le matériau est partiellement cristallisé (semi-graphite). Après la rupture des dernières parois, on obtient sans transition des lamelles de graphite cristallisé.

2.2. Graphitisation progressive

Au laboratoire, au contraire, la graphitisation est un phénomène progressif qui se produit entre 1600 et 3000°C . De façon statistiquement homogène, un nombre croissant de paires de couches aromatiques acquiert soudainement l'ordre du graphite. La graphitisation se traduit donc par l'augmentation progressive de 0 à 1 de la probabilité P de trouver une paire de couches dans cet ordre. Pour déterminer P , on utilise la diffraction des rayons X.

2.2.1. Diffraction des rayons X

A la fin de la carbonisation, nous avons vu que tous les produits carbonés sont turbostratiques, ce qui signifie qu'au sein d'une unité structurale de base les couches aromatiques, bien que parallèles, sont tournées au hasard et d'un petit angle l'une par

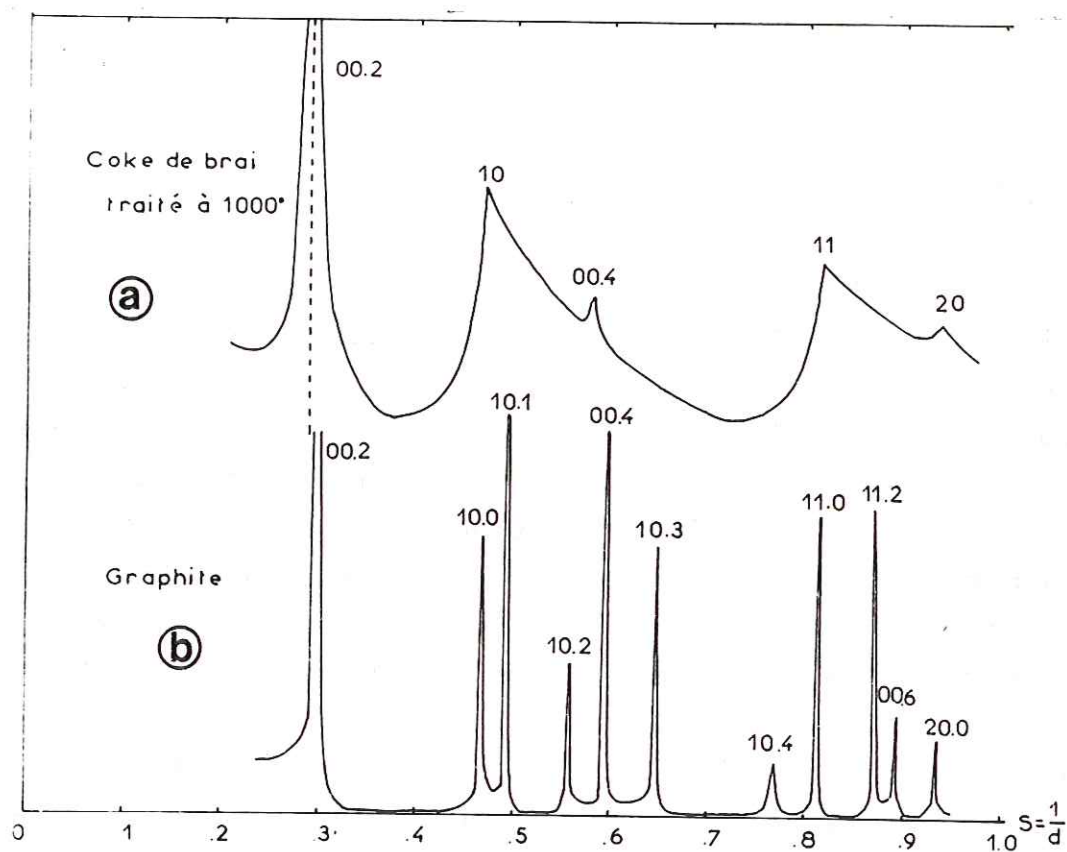


FIGURE 5a - Diffractogramme d'un carbone turbostratique

FIGURE 5b - Diffractogramme du graphite.

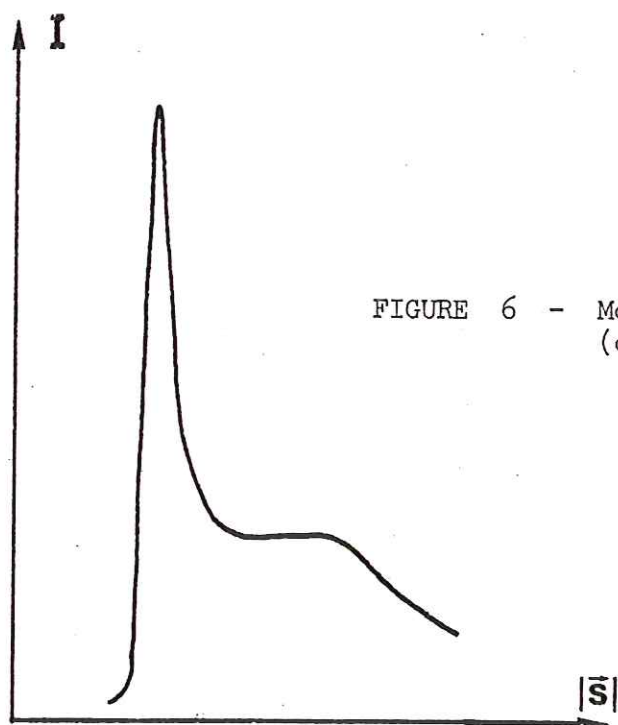


FIGURE 6 - Modulation de la bande 10.
(d'après Bouraoui, 1965).

rapport à l'autre. Le parallélisme des couches permet d'obtenir une série de réflexions de Bragg sur leur plan (réflexions 00 ℓ), tandis que l'ordre étant réduit à celui bipériodique d'une couche isolée, les réflexions hkl disparaissent. L'absence d'ordre tridimensionnel induit en effet, une élongation infinie des noeuds réciproques hkl qui se fondent en lignes hk infinies. Dans un diagramme Debye-Scherrer la rotation suivant une sphère de ces lignes, engendre dans le plan du diagramme des bandes hk diffuses et dissymétriques dont le profil est montré sur l'enregistrement de la figure 5a. De tels diagrammes sont caractéristiques de la probabilité $P = 0$. Dans le graphite, au contraire où $P = 1$, on a à la fois des réflexions 00 ℓ et hkl fines (fig. 5b). La graphitisation progressive (P croissant) engendre des modulations des bandes hk à l'emplacement des réflexions hkl modulations, d'abord floues et peu intenses puis de plus en plus marquées (fig. 6). A la fin de la graphitisation, elles se résolvent en réflexions hkl . C'est par l'analyse de ces modulations que l'on peut mesurer P avec précision (Warren, 1941 ; Franklin, 1950, 1951a et b ; Houska et al., 1954 ; Maire, 1967 ; Maire et al., 1970). Accessoirement, la distance moyenne interfeuille \bar{d}_{002} voisine ou supérieure à 3,44 Å au départ, diminue et tend vers d_{002} du graphite, soit 3,354 Å. On en a déduit un indice arbitraire g^x qui, n'étant pas relié de façon univoque à P est appelé très improprement taux de graphitisation. Il ne sera pas utilisé dans le présent travail. Toutefois la tendance de \bar{d}_{002} à décroître avec P croissant sera considérée comme une donnée utile.

2.2.2. Microscopie et diffraction électronique (Oberlin et al. 1973b ; Inagaki et al., 1975 ; Goma et al., 1980)

La graphitisation progressive peut être suivie en diffraction électronique à aire sélectionnée (DEAS)^{**} comme avec la diffraction des rayons X. L'avantage est d'obtenir le diagramme d'une quantité extraordinairement minime de matière. En effet, le diagramme d'un fragment de carbone se forme au plan focal image de la lentille objectif du microscope électronique. En insérant dans l'image optique

$$^x g = \frac{3,44 - \bar{d}_{002}}{3,44 - 3,354}$$

^{**} Dans la suite de cet exposé, ces diagrammes seront dénommés par leur sigle.

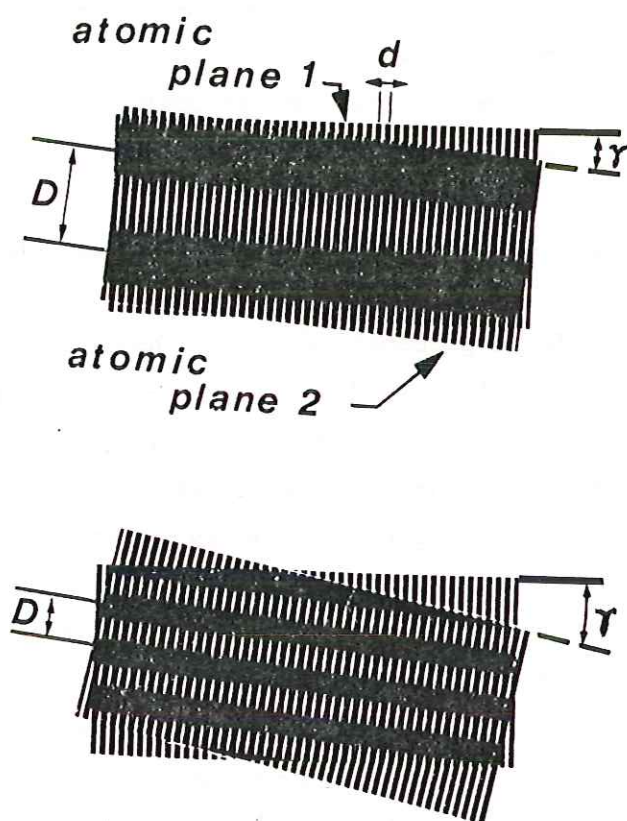


FIGURE 7 - Moirés de rotation.

un diaphragme dit de sélection de diamètre ϕ , ceci revient à limiter dans l'objet, une partie de diamètre d , telle que $d = \frac{\phi}{M_0}$ où M_0 est le grandissement de l'objectif. d_{minimum} est de l'ordre d'un peu moins d'un micromètre, ce qui pour un objet épais de moins de 500 Å donne un volume de quelques centièmes de μm^3 contre environ $1/10 \text{ mm}^3$ pour les rayons X. L'inconvénient des diagrammes DEAS est de ne pouvoir effectuer aucune mesure de P qu'on doit se borner à évaluer visuellement très grossièrement.

Toute modification structurale entraînant une modification texturale, toutes les techniques de la microscopie électronique moderne peuvent être employées pour suivre la graphitisation. Le fond clair contrasté montrera la morphologie en faisant l'image avec le seul faisceau direct. Tous les autres faisceaux diffractés étant coupés par un diaphragme objectif très petit, on crée ainsi un contraste de diffraction très marqué dans les zones émettant un faisceau diffracté intense. Corrélativement, en formant les images en fond noir successivement avec tous les faisceaux diffractés, on visualise les cristallites ou tout au moins les empilements de couches aromatiques ayant plusieurs orientations différentes dans le fragment observé. C'est ainsi qu'avec le fond noir 002, on voit les couches aromatiques sur la tranche et on peut suivre la croissance de l'épaisseur des paquets de couches (L_c) ainsi que le rapprochement puis la coalescence des unités structurales de base. Avec les fonds noirs 10 ou 11 (Oberlin, 1979), on suit le passage progressif de la structure turbostratique à cristallisée et on mesure le diamètre des feuillets distordus (taille des parois de pores). Ceci est réalisé grâce à la formation de moirés de rotation (fig. 7) dûs à la superposition des couches aromatiques dans une structure turbostratique. Dans ce cas, la direction des franges est homogène dans tout le fragment et ne dépend que de la position du diaphragme objectif. Le même type de moirés se forme avec des paquets de couches en voie de cristallisation, mais alors la limite de chaque "cristallite" se trouve marquée à la fois par une légère rotation des franges de moirés et par un changement de période (voir pl. IV d). Enfin avec les franges de réseau 002, on peut mesurer la longueur des franges parfaites (diamètre L des unités structurales de base ou diamètre L_a des cristallites), le nombre N de franges parallèles dans un empilement (L_c) et repérer ainsi la texture à l'échelle de la maille élémentaire.

2.2.3. Résultats (Monthioux et al., 1981 ; Boulmier, 1976 ;
Villey, 1979 ; Oberlin et al., 1982)

Initialement, à la suite des résultats de la diffraction des rayons X, les carbones se sont trouvés divisés en deux grandes catégories, les carbones graphitables (ou tendres), tels que les brais de houille par exemple, presque entièrement et progressivement graphitables ($P_{\max} \sim 0,8$ ou $0,9$) et les carbones non graphitables (ou durs) qui restent turbostratiques. Ces notions exclusives doivent être abandonnées car on a montré qu'il existe tous les intermédiaires cristallins entre ces deux termes extrêmes. Ceux-ci ont été jusqu'à présent trouvés dans les produits pétroliers lourds tels qu'asphaltes et asphaltènes et soupçonnés dans les kérogènes. Dans ce dernier cas, leur nature n'a pu être reconnue avec certitude à cause du contenu en pyrite de ces matériaux qui peut fausser les résultats par suite de l'effet catalytique du fer.

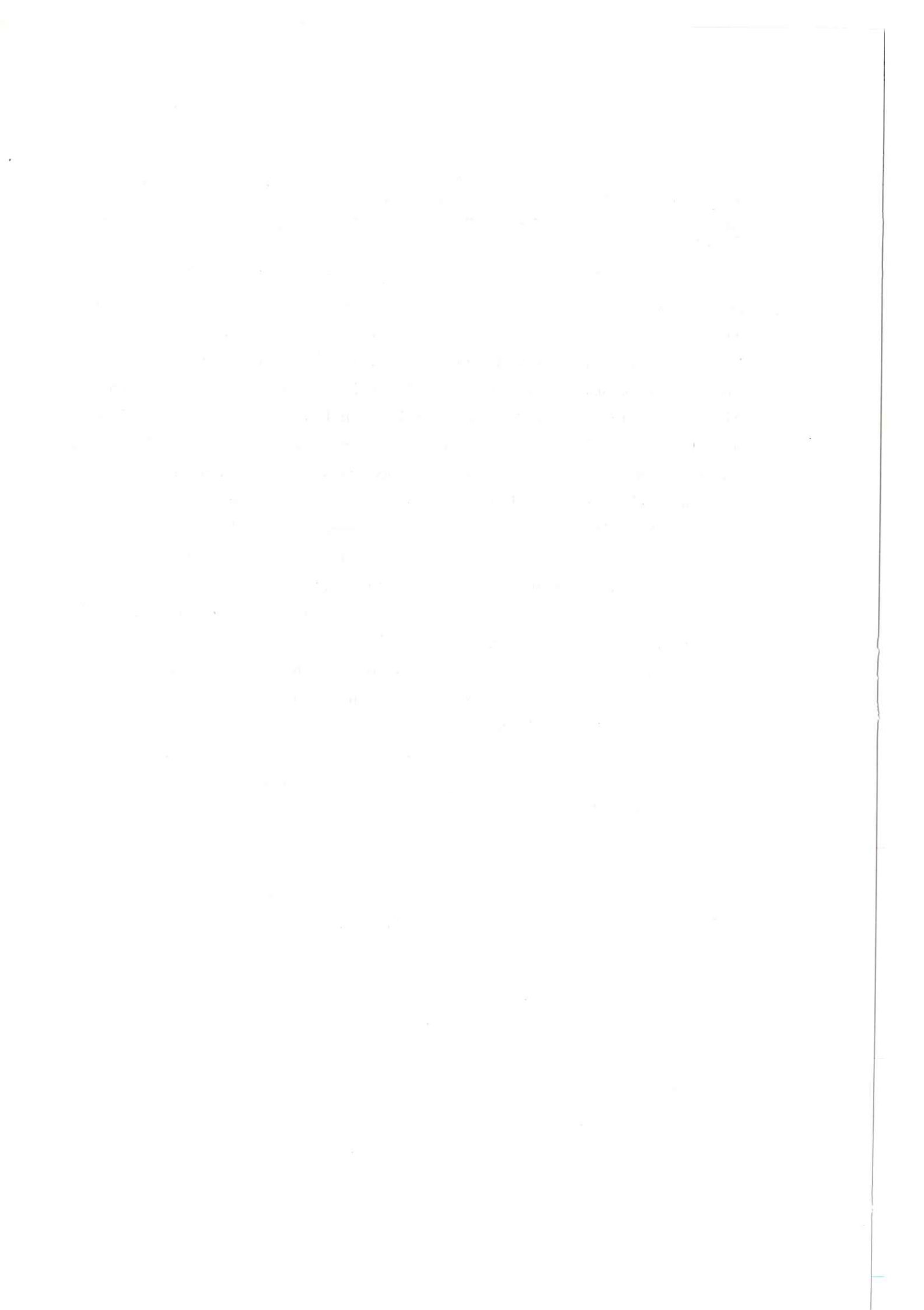
Il est nécessaire de définir ici ce qu'on appelle assez improprement d'ailleurs "catalyse" (Fitzer et al., 1968 ; Gillot et al., 1968 ; Boehm, 1973 ; Oberlin et al., 1976 ; Baker et al., 1978 ; Bonijoly, 1980 ; Audier et al., 1980 et 1981). La présence en petite quantité dans un carbone ou dans une matière organique de certains éléments ou promoteurs comme le fer, le nickel, le cobalt, le vanadium, etc... et de certains composés comme la silice, la pyrite ou les argiles, transforme le carbone mal organisé en phase mieux organisée, produite en général à plus basse température que la transformation thermique normale (entre 400 et 1600°C). Le mécanisme est semblable à celui de la dissolution rejet dans les fontes. Le potentiel chimique d'une phase carbonée mal organisée est très supérieur à celui de la phase mieux organisée. La première, en se combinant au promoteur (pour former un carbure) ou en se dissolvant dans celui-ci, forme une combinaison ou un mélange qui devient instantanément instable vis à vis de la phase mieux organisée qui précipite. Ces carbones, dits catalytiques sont très variés. Ce sont toujours des phases plus ou moins cristallisées mais thermiquement stables, c'est-à-dire incapables de progresser dans la graphitisation par un traitement thermique même aussi élevé que 3000°C . Leur morphologie est soit filamenteuse lorsque la catalyse s'effectue en phase gazeuse, soit en coques creuses plus ou moins imbriquées les unes dans les autres et ayant alors un faciès très similaire à celui des carbones mésoporeux. Ces phases ne s'en distinguent qu'à basse température lorsqu'elles sont plus ou moins cristallisées et qu'elles contiennent encore du catalyseur, tandis que les carbones mésoporeux normaux sont encore turbostratiques. Elles s'en distinguent aussi pour la raison opposée dans le domaine de température où les carbones mésoporeux normaux sont devenus plus graphités qu'elles. La catalyse présente son maximum d'efficacité lorsqu'elle est appliquée à un carbone naturellement microporeux. Elle agit en faisant coalescer

les pores par rupture des parois, lieux privilégiés où va se faire la réaction chimique. Elle est inopérante lorsque le carbone a le même degré de cristallinité que la phase catalytique possible, c'est-à-dire, la même dimension de porosité (Bonnamy, 1982).

Qu'ils soient graphitables, partiellement graphitables ou non graphitables, tous les carbones subissent les mêmes transformations microtexturales (Oberlin et al., 1975b ; Inagaki et al., 1975 ; Monthieux et al., 1981 ; Oberlin et al., 1982). Dans un premier stade (prégraphitisation) qui s'étend jusqu'à environ 2000° C, la texture en zigzag acquise à la fin de la carbonisation (ou de la houillification) demeure stable ainsi que le montrent les franges de réseau 002 (pl. IV g) et seul augmente considérablement le nombre N de couches parallèles dans un empilement. Celui-ci passe de 2 ou 3 à plusieurs dizaines selon la graphitabilité du matériau. Ce stade correspond à l'élimination des défauts interstitiels mais ne touche pratiquement pas les unités structurales de base qui coalescent à peine (le diamètre des couches parfaites ne croît pas). Le second stade (graphitisation proprement dite) est précédé vers 2000° C par une soudaine transformation de la texture. Les défauts piégés aux joints de torsion et d'inclinaison entre deux unités structurales de base adjacentes sont soudainement balayés et la texture en zigzag disparaît. Les couches se raidissent et deviennent planes (voir pl. IV f pour les franges de réseau 002 et pl. IV c pour le fond noir 002). Ceci rend les pores polyédriques et non plus à contours arrondis (voir pl. II e). Chaque zone d'orientation moléculaire devient l'équivalent d'un "cristallite" dont le diamètre maximum L_a sera celui d'une paroi de pore (voir pl. IV d pour le fond noir 11). C'est donc au-dessus de 2000° C que L_a croît rapidement et que l'ordre tridimensionnel va s'établir (voir pl. V et VII pour les diagrammes DEAS). Comme N_{\max} et $L_{a\max}$ sont prédéterminés par l'étendue de l'orientation moléculaire, c'est-à-dire par la taille d'une paroi de pore, les carbones microporeux (voir pl. V e et g) ne peuvent pas être graphitables (voir pl. V f), les carbones mésoporeux (voir pl. V a) le sont partiellement (voir pl. V b) et les carbones macroporeux graphitent presque entièrement (voir pl. VII d et e).

En conclusion, *l'aptitude à la graphitisation progressive* est sous la dépendance de deux facteurs :

- *d'abord l'orientation moléculaire doit être étendue,*



- ensuite, les parois de pores doivent être formées d'unités structurales de base petites, capables de s'orienter mutuellement dans l'ordre du graphite au moment du balayage des défauts pour pouvoir coalescer. Cette texture en zigzag doit être stable jusqu'au moment où les atomes de carbone deviennent mobiles, c'est-à-dire vers 2000° C (Mrozowski, 1956).

3 - CONCLUSION

On conçoit que tout facteur susceptible de limiter l'étendue de l'orientation moléculaire en limitant la mobilité des unités structurales de base, décroît la graphitabilité et vice-versa. On pourrait donc considérer la matière carbonée au début de la carbonisation comme un colloïde (Loison et al., 1970), c'est-à-dire faite de molécules polyaromatiques (unités structurales de base) jouant le rôle de micelles, diluées dans un ciment fait de molécules non aromatiques plus légères. Cette conception, qui s'accorde avec la plupart des modèles tirés des études de RMN (Vincent et al., 1978) est bien illustrée par la microscopie électronique à haute résolution. Elle rejoint et généralise une ancienne théorie établie pour les charbons (Fitzgerald, 1956 ; Chermin et al., 1957). Ceux-ci peuvent être considérés comme une dilution d'empilements de molécules polyaromatiques dans un milieu suspensif (solvolytique) plus léger, le métaplaste. La réticulation par l'oxygène, le soufre et l'azote pontent et immobilise les micelles, la déshydrogénation les concentre et les immobilise également. C'est pour vérifier et quantifier cette hypothèse que le présent travail a été entrepris.

CHOIX ET PREPARATION DES ECHANTILLONS



1 - CHOIX DES ECHANTILLONS^{*}

Les échantillons ont été choisis en fonction de leur composition élémentaire et de leur degré de pureté. Par ordre de richesse en oxygène décroissante, nous citerons le lignite, la sporopollénine, la kuckersite, un asphalte et un ensemble de résines α^{**} et de mésophases.

1.1. Lignite

Le lignite est un matériau d'origine humique qui a pour composition élémentaire moyenne $H/C = 1,13$; $O/C = 0,45$. L'échantillon choisi issu de conifères, est d'âge oligocène et provient de la région de Cologne. L'échantillon brut a été purifié de la façon suivante :

- broyage au mortier et tamisage entre 40 et 50 μm ,
- séchage pendant 3 jours à 100° C,
- traitement au mélange BEA (benzène 70 vol., éthanol 15 vol., acétone 15 vol.) dans un soxhlet pendant 2 jours,
- séchage à 100° C,
- rinçage à l'eau au soxhlet pendant 3 jours,
- séchage à 100° C.

^{*} Le lignite et la sporopollénine ont été fournis par Messieurs Combaz et Pesneau de la C.F.P. L'asphalte a été préparé dans une unité pilote de l'I.F.P. et fourni par la Société Elf-France. Les résines α ont été préparées par L.R.F. d'Aluminium Pechiney et la mésophase purifiée et non coalescée a été préparée par Madame Garnier de CdF-Chimie.

Que tous soient remerciés ici.

Nous avons nous-mêmes isolé la kuckersite à l'I.F.P.

^{**} On peut fractionner les carbonisats de basse température par une chaîne de solvants appropriés. On obtient ainsi des fractions arbitrairement définies, dites résines α , β et γ . Les résines α sont insolubles dans la quinoléine ou l'huile anthracénique, les résines β y sont solubles et insolubles dans le toluène, les résines γ sont solubles dans le toluène.

1.2. Sporopollénine

La sporopollénine est extraite de spores de *Lycopodium clavatum* dont elle constitue la membrane externe. Elle a pour composition élémentaire $H/C = 1,56$ et $O/C = 0,348$. Pour obtenir la sporopollénine pure, il est nécessaire d'éliminer à la fois le cytoplasme des spores et la partie interne de la membrane, ce qu'on réalise par des traitements à chaud : acides et basiques. On ôte ensuite la cellulose par un acide concentré. On a opéré de la façon suivante :

- lavage à chaud au mélange BEA,
- lavage à l'eau bouillante,
- hydrolyse par une solution bouillante de soude à 6 %,
- traitement par HCl concentré,
- rinçage à l'alcool bouillant,
- rinçage à l'éther,
- séchage à 100° C sous vide pendant plusieurs heures.

On notera que la morphologie des spores n'est pas modifiée par ce traitement.

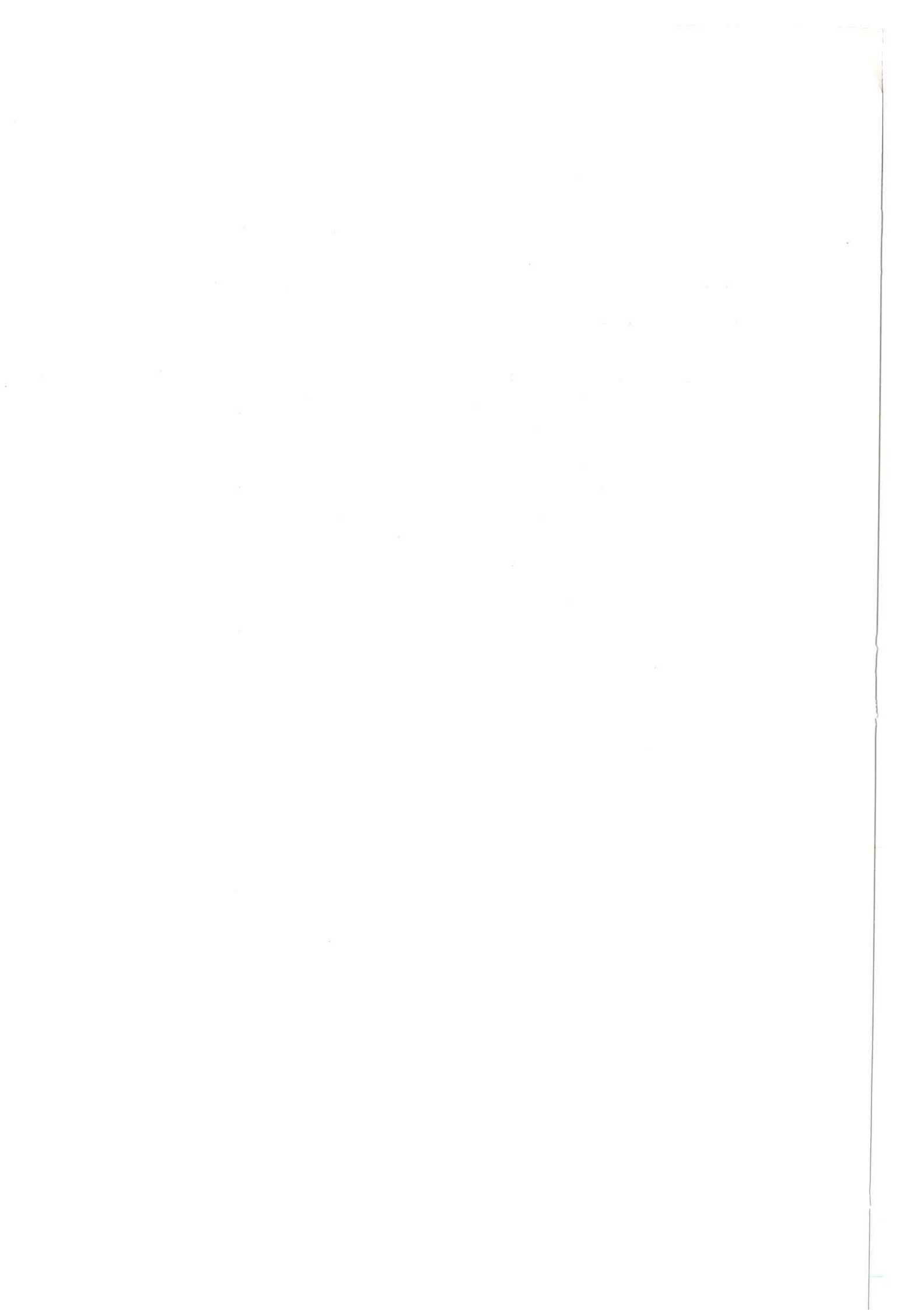
1.3. Kuckersite

La kuckersite est un kérogène dont la nature biologique originelle est algale. Elle provient d'une algue de type *Botryococcus*. Elle est d'âge ordovicien moyen (Llandeillien d'Esthonie). Sa composition élémentaire après purification est $H/C = 1,37$; $O/C = 0,14$. Elle a été traitée selon le protocole mis au point par l'I.F.P. pour les kérogènes (Durand et al., 1975), soit :

- broyage fin,
- attaque par HCl afin de décarbonater la roche,
- attaque par HF sous azote (élimination de la silice et des silicates).

1.4. Asphalte

L'asphalte étudié provient d'un pétrole brut léger (Arabe léger) dont la densité est 0,86 à 15° C. L'huile brute est extraite de



terrains crétacés. L'asphalte est obtenu par traitement d'un résidu de distillation sous vide de raffinerie par traitement à chaud au pentane. Sa composition élémentaire est $H/C = 1,06$, $O/C = 0,004$.

1.5. Résines α et mésophases

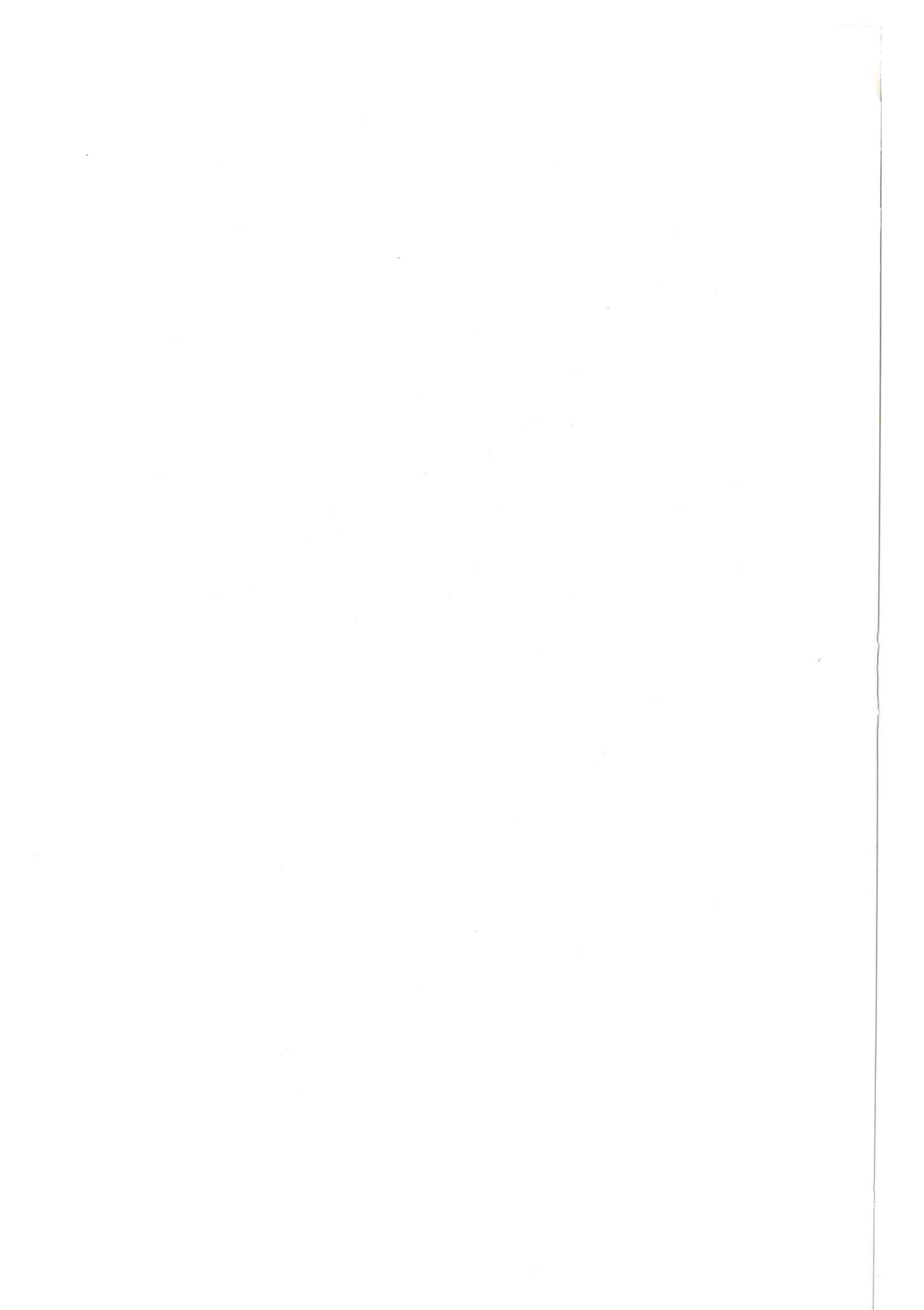
On a vu que les résines α représentaient la fraction insoluble dans les solvants organiques les plus énergiques, tels que l'huile anthracénique bouillante. Ces produits, extraits d'un brai de houille mûré à $380^{\circ}C$, comportent quelques poussières de charbons et des noirs de fumée, produits sur les voûtes des fours de cokerie dont proviennent les matières premières du brai (goudrons). La majorité est constituée par des sphères de mésophase.

Les mésophases pures utilisées dans ce travail sont des sphères non coalescées voisines de 50 micromètres de diamètre. Leur composition élémentaire peu différente de celle des résines α est respectivement $H/C = 0,45$, $O/C = 0,02$ pour la mésophase et $H/C = 0,45$, $O/C = 0,04$ pour les résines α .

2 - PYROLYSE

La sporopollénine et la kuckersite ont été pyrolysées sous atmosphère inerte (azote) entre l'ambient et $500^{\circ}C$ à une vitesse de $4^{\circ}mn^{-1}$. La carbonisation a été suivie par analyse thermique différentielle (Villey et al., 1979 ; Oberlin et al., 1980b) et les échantillons ont été trempés à des degrés croissants d'évolution repérés par des points singuliers sur les thermogrammes. Deux séries assez complètes de produits à divers stades de la carbonisation ont ainsi été préparées pour être à leur tour oxydées et carbonisées à $1000^{\circ}C$.

Tous les précurseurs oxydés ou non ont été chauffés entre l'ambient et $3000^{\circ}C$ afin d'étudier leur aptitude à la graphitisation. Pour ce faire, on les a d'abord carbonisés par chauffage à $1000^{\circ}C$ sous azote à $4^{\circ}Cmn^{-1}$ sans palier ni trempe. Les cokes obtenus ont ensuite été chauffés dans un autre four, sous argon, à environ $20^{\circ}Cmn^{-1}$ avec un palier de 15 mn à la température maximale (entre 1600 et $3000^{\circ}C$).



3 - OXYDATION

L'oxydation a été effectuée à 200° C sous air dans une étuve thermostatée pendant des durées s'échelonnant de 30 mn à 168 heures. Au moins deux autres températures ont été choisies pour évaluer les énergies d'activation apparentes des réactions.

Les trois premiers produits présentant des points de ramollissement de température supérieure à 300° C ont simplement été broyés et déposés dans des nacelles. L'asphalte par contre ayant un point de ramollissement inférieur à 200° C a été oxydé en lit mince. Pour ce faire, il a été mis d'abord en solution dans le toluène et la solution évaporée dans une nacelle. Cette technique permet de contrôler l'épaisseur du film d'asphalte connaissant la concentration de la solution et en en prélevant chaque fois un volume constant.

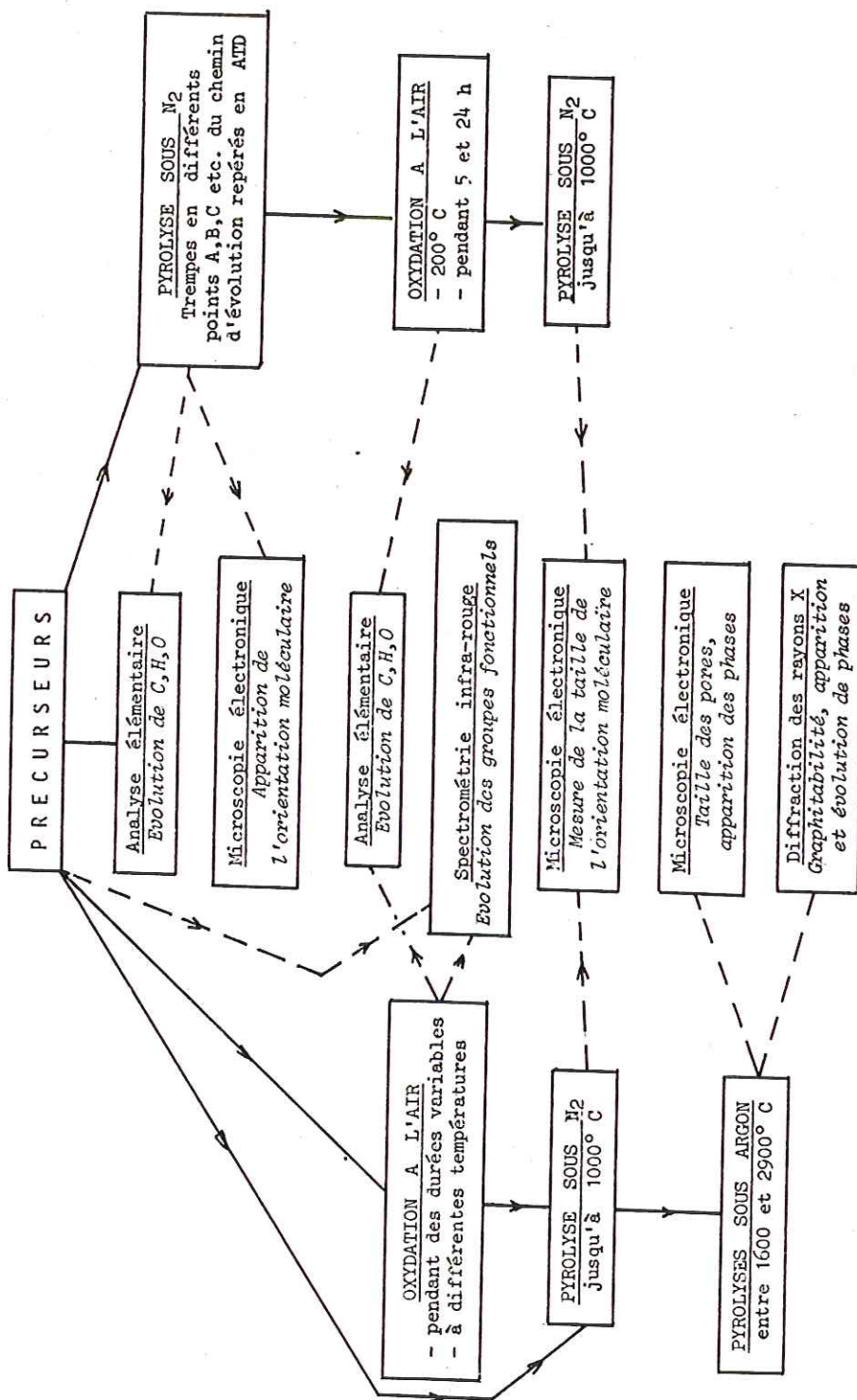
4 - PREPARATION POUR LA DIFFRACTION DES RAYONS X ET LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Les échantillons sont d'abord réduits en poudre fine. Une partie est mélangée avec une suspension de poudre de silicium servant d'étalon interne pour la mesure de \bar{d}_{002} par diffraction des rayons X. Une autre partie est étalée en film mince sur une surface d'eau. On opère alors le prélèvement sur une grille support de microscope électronique préalablement recouverte d'un film de carbone amorphe très mince servant de porte-objet.

5 - PROTOCOLE ANALYTIQUE

Le tableau 2 regroupe de manière synthétique le protocole analytique suivi, qui a déjà été évoqué plus haut. A gauche, figure la suite des traitements subis par les précurseurs, le premier traitement étant une oxydation à l'air suivie d'une carbonisation puis d'un traitement à 3000° C. A droite, le protocole de la deuxième partie commence, lui, par une carbonisation des précurseurs. Les moyens d'investigations et l'emploi qui en est fait sont regroupés dans la colonne du milieu.

On note que l'analyse élémentaire et à moindre degré, la



1ERE PARTIE

2EME PARTIE

T A B L E A U 2

spectroscopie infra-rouge sont les méthodes analytiques de base directes de ce travail tandis que la microscopie électronique et la diffraction des rayons X n'étant pas opérantes lors de l'oxydation elle-même, sont des moyens de caractérisation indirecte, appliqués au cours de la fin de la carbonisation et au cours de la graphitisation, c'est-à-dire à partir de l'apparition de l'orientation moléculaire (on a en effet, renoncé à faire de la microscopie électronique à haute résolution sur les précurseurs). L'analyse élémentaire devient par contre inopérante au cours de la carbonisation dès que le taux d'hétéro-atomes devient trop faible.

En combinant les différentes méthodes auxquelles s'ajoutent les traitements thermiques à haute température (1600-2900° C) qui mesurent l'aptitude à la graphitisation, on dispose d'une série de méthodes capables de se relayer au fur et à mesure que le taux de carbone tend vers ou atteint 100 %.

RESULTS



P R E M I E R E P A R T I E

_O_X_Y_D_A_T_I_O_N_ _D_E_S_ _P_R_E_C_U_R_S_E_U_R_S_

<i>Restent pulvêrulents</i>	<i>s'agglutinent</i>	<i>Ramollissent et dégazent moyennement</i>	<i>Ramollissent et dégazent violemment</i>
Lignite brut et ox.	-	-	-
Sporo. ox. 3 h	Sporo. ox. 2 h	Sporo. ox. 1 h	Sporo. brute (436° C)
Kuck. ox. 5 h	Kuck. ox. 2 h	Kuck. ox. 1 h	Kuck. brute (475° C)
Asph. ox. 164 h	Asph. ox. 4 h 17 h et 24 h	Asph. ox. 3 h	Asph. brute Asph. ox. 1 h et 2 h

TABLEAU 3 - Comportement macroscopique des échantillons lors de la pyrolyse

Légende des abréviations :

Sporo. : Sporopollénine
Kuck. : Kuckersite
Asph. : Asphalte "Arabe léger"
Ox. : Oxydé à 200° C

1 - COMPORTEMENT MACROSCOPIQUE AU COURS DE LA PYROLYSE

On sait que les carbonisats, de même que les charbons, sont en général des solides viscoélastiques (Loison et al, 1970). Cela signifie que sous contrainte ils subissent à la fois une déformation élastique, une déformation temporaire avec retour lent à l'état initial et enfin une déformation permanente visqueuse. Ces phénomènes peuvent n'être sensibles que lorsque les contraintes sont très fortes ; on peut alors considérer de façon erronée ces matériaux comme des solides normaux. Lorsqu'on soumet un solide viscoélastique à une température croissante, si le produit est en poudre, celle-ci commence par s'agglutiner. Ensuite, le solide ramollit et enfin éventuellement coule comme de l'huile. Après être passée par un point de fluidité maximum, la viscosité croît à nouveau et on atteint le point de resolidification. Le solide est devenu cassant. On définit entièrement arbitrairement, c'est-à-dire en fonction de la limite de mesure de la viscosité que peuvent atteindre les instruments dont on dispose, trois points particuliers :

- le point de ramollissement ou point de Kraemer Sarnov (souvent improprement appelé point de début de fusion),
- le point de fluidité maximum (minimum de viscosité),
- le point de resolidification (également improprement appelé point de fin de fusion).

La variation de la viscosité est un phénomène qui est très probablement général pour tous les matériaux carbonés. Toutefois, il peut n'être pas décelable à la pression atmosphérique ou avec un simple plastomètre s'il n'est pas suffisamment marqué. Dans ce cas, le produit reste pulvérulent et ne manifeste pas de signe apparent de "fusion". Aucune raison valable ne peut cependant être invoquée pour le classer à part puisqu'une élévation de pression manifeste encore la nature viscoélastique de l'échantillon par sa déformation permanente. En règle générale, pour les charbons, la température correspondant aux trois points définis ci-dessus s'élève lorsque le rang croît. Le maximum de fluidité précède de très peu le maximum de vitesse de départ des goudrons (Villey, 1979 ; Villey et al., 1979 ; Oberlin et al., 1980b). Ce dernier s'accompagne d'un violent dégazage, très semblable à l'ébullition. Des bulles se forment et crèvent en surface. La violence de ce

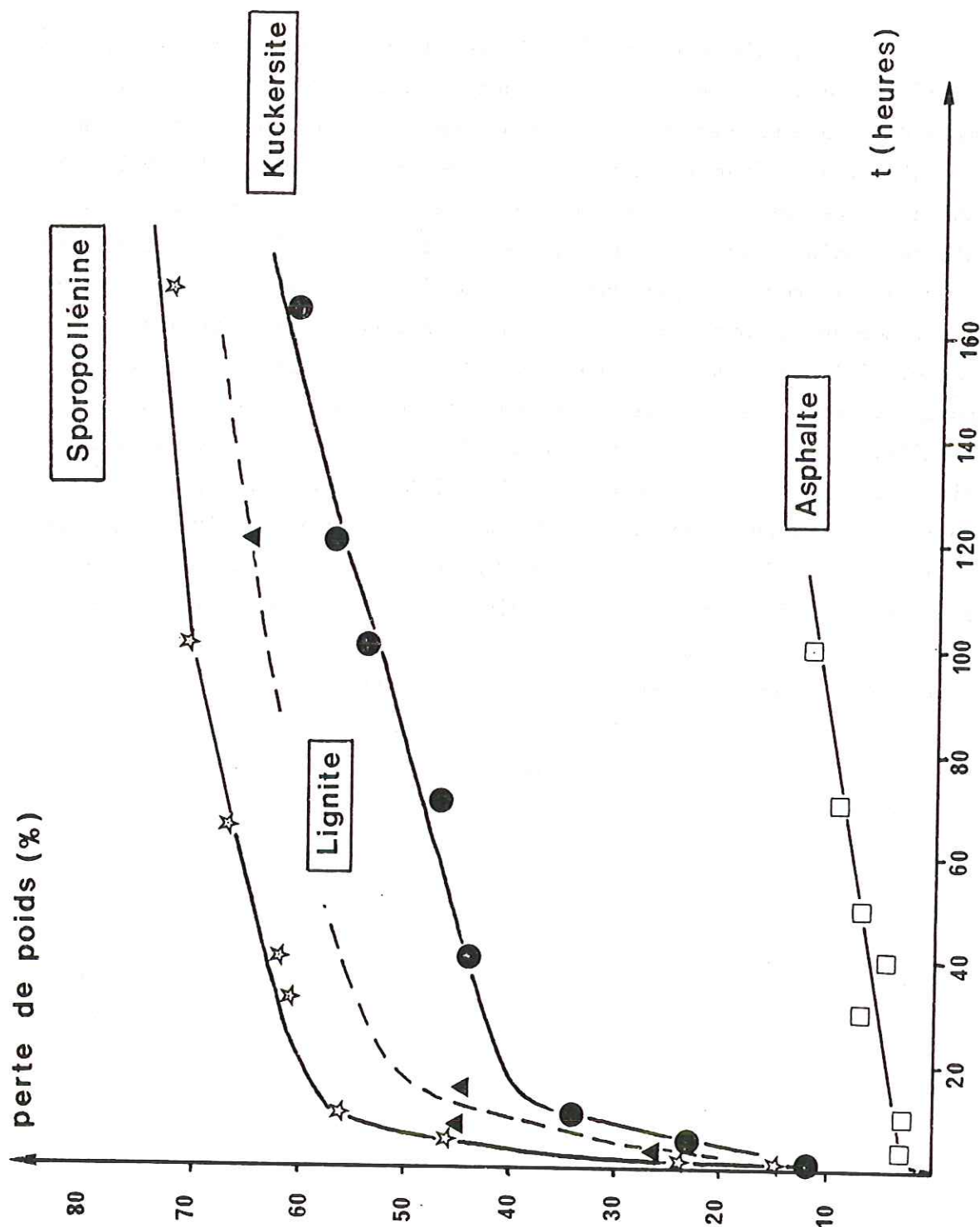


FIGURE 8 - Courbes de perte de poids en fonction de la durée d'oxydation à 200° C. Comme dans la suite de l'exposé, les étoiles représentent la sporopollénine, les triangles pleins : le lignite ; les ronds pleins : la kuckersite et les carrés vides : l'asphalte.

dégazage croît lorsque le minimum de viscosité est très accentué ($\sim 1000 \text{ Pa.s}$)

Le tableau 3 résume le comportement macroscopique des différents matériaux bruts ou oxydés étudiés dans le présent travail. Dans une première colonne, on a rangé les matériaux restés apparemment non modifiés qu'on a qualifiés de pulvérulents. Dans la seconde colonne, on a placé ceux qui s'agglutinent seulement. Dans la troisième, on a rassemblé ceux qui ramollissent et dégazent de façon peu prononcée. Enfin, dans la quatrième et dernière colonne, on a placé ceux qui ramollissent de façon très marquée et dégazent violemment (en particulier ceux qui débordent des creusets). On a indiqué entre parenthèses, pour les précurseurs, les températures de ramollissement lorsqu'elles sont connues (Oberlin et al., 1980a). On voit d'abord que les précurseurs se rangent dans deux des quatre colonnes : *la sporopollénine, la kuckersite et l'asphalte présentent un ramollissement très marqué et un dégazage très violent, tandis que le lignite reste pulvérulent.* On voit aussi qu'au fur et à mesure que la durée de l'oxydation augmente *"l'ébullition" décroît en force puis disparaît. Le ramollissement est remplacé par une simple agglutination puis enfin plus rien d'apparent ne se produit.* Enfin, on note que l'asphalte se modifie beaucoup plus lentement que les autres échantillons.

2 - PERTES DE POIDS AU COURS DE L'OXYDATION

La figure 8 montre l'évolution de la perte de poids à 200°C en fonction de la durée d'oxydation. Les courbes du lignite, de la sporopollénine et de la kuckersite ont grosso-modo les mêmes formes avec une perte très brutale durant les premières heures et un palier légèrement ascendant. On peut fixer les débuts de palier à peu près à 8 heures pour le lignite, à 10 heures pour la sporopollénine, 20 heures pour la kuckersite. L'asphalte "arabe léger", par contre, présente une courbe dans laquelle la perte de poids est beaucoup plus lente et par conséquent beaucoup moins importante que pour les autres matériaux. On n'y décèle pas de palier. Enfin, les résines α et mésophases ne perdent pratiquement pas de poids mais n'en gagnent pas non plus. *On note donc que les réactions sont de plus en plus lentes au fur et à mesure que le précurseur est moins oxygéné et les pertes de poids de*

moins en moins notables. Il y a toutefois une inversion entre le lignite et la sporopollénine qui peut peut-être s'expliquer par la plus grande surface spécifique de la sporopollénine.

On verra plus loin (voir p. 56) comment on peut interpréter les paliers. La perte de poids est en effet, la résultante entre le départ de matières volatiles et le gain en oxygène.

3 - EVOLUTION DE LA COMPOSITION ELEMENTAIRE

3.1. Oxydation à 200° C

Les figures 9a, b, c, d représentent les données de l'analyse élémentaire des différents précurseurs oxydés à 200° C pendant des temps croissants. Les valeurs numériques sont rassemblées en annexe. Comme, à l'exception de l'asphalte, les produits étudiés ne contiennent pratiquement pas de soufre, on a porté sur les figures 9 le rapport atomique H/C en fonction du rapport atomique O/C (diagramme de van Krevelen). Dans toute la suite de ce travail, on négligera le soufre et l'azote. Dans les figures 9, les triangles représentent le lignite ; les étoiles, la sporopollénine ; les cercles pleins, la kuckersite ; les carrés vides, l'asphalte ; les croix, les résines α et les ronds vides, les mésophases.

Les figures 9 montrent que les points représentatifs de l'oxydation de chaque précurseur s'alignent grosso-modo sur un faisceau de droites qui tendent à concourir en une même région du diagramme. Celle-ci correspond à $H/C \approx O/C \sim 0,5$. La pente de ces droites décroît du lignite (qui descend presque verticalement) à la sporopollénine, à la kuckersite, à l'asphalte puis aux mésophases et résines α (dont les points se placent sur une droite horizontale). On voit qu'on peut donc opposer le lignite précurseur le plus oxygéné, qui atteint la région limite par deshydrogénation rapide, aux mésophases et aux résines α , précurseurs les moins oxygénés qui tendent très lentement vers la limite par fixation progressive d'oxygène. Les réactions se ralentissent donc considérablement en passant de l'un aux autres comme le montrent les durées d'oxydation indiquées pour chaque point sur les figures 9. Toutefois, il faut remarquer, sans malheureusement pouvoir

FIGURE 10 c & d - Variable $\left(\frac{O}{H}\right)_{at.}$ en fonction du logarithme de la durée t d'oxydation à 200° C.

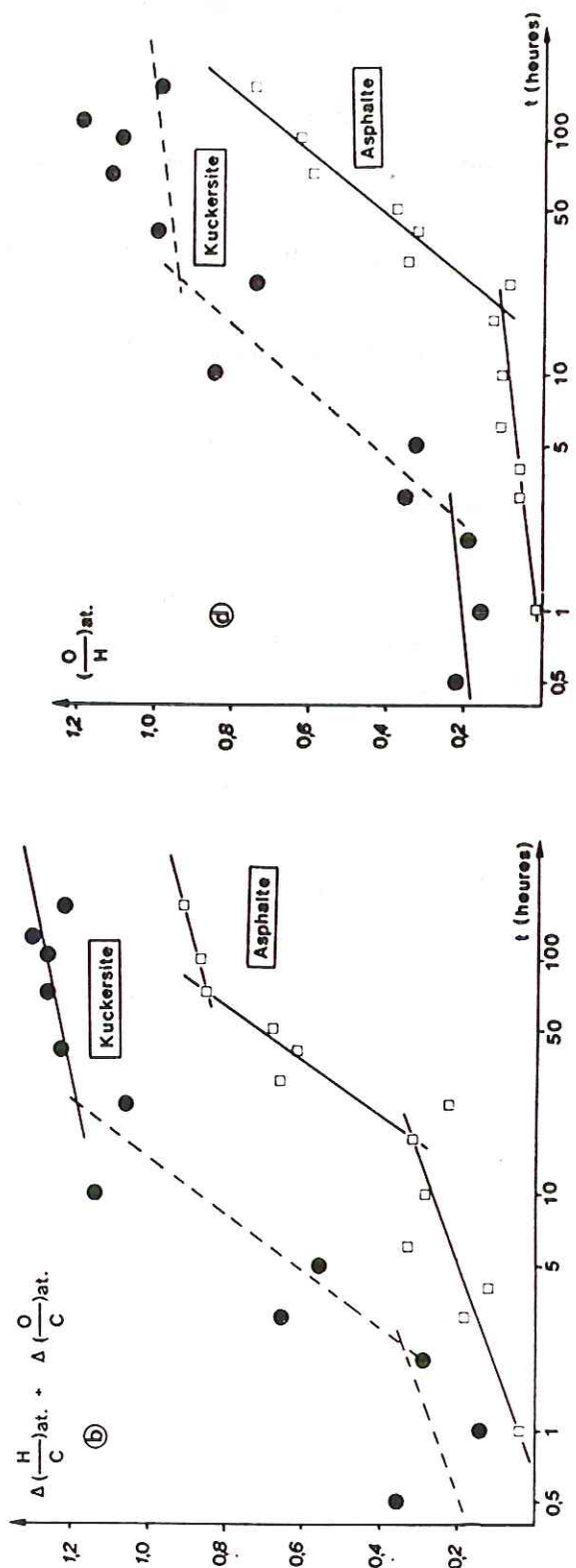
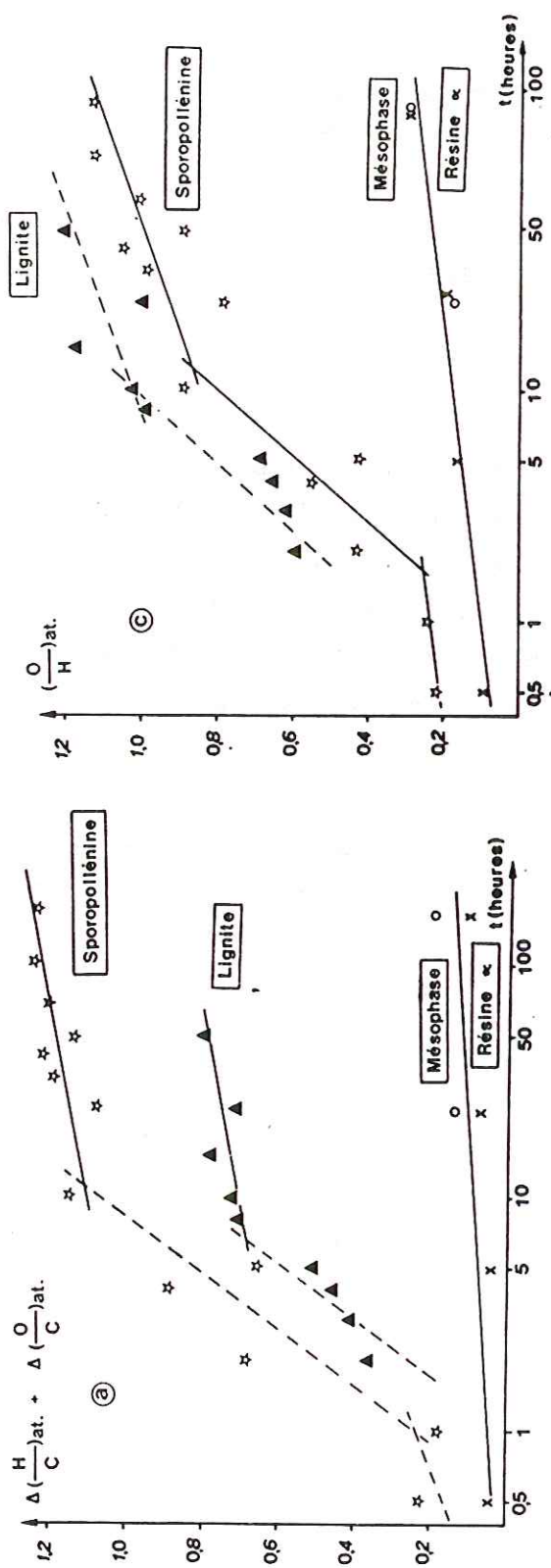


FIGURE 10 a & b - Variable $\Delta\left(\frac{O}{C}\right) + \Delta\left(\frac{H}{C}\right)_{at.}$ en fonction du logarithme de la durée t d'oxydation à 200° C.

l'expliquer que deux expériences successives (numéros 1 et 2 entre parenthèses sur les figures 9), effectuées dans des conditions apparemment identiques, ne se correspondent pas. On verra plus loin que ces différences s'intègrent dans l'interprétation générale de l'oxydation mais néanmoins, il y a là un paramètre que nous ne maîtrisons pas. Ceci peut être dû à une hétérogénéité de l'échantillon de départ ou aux erreurs d'analyse (voir la figure 9a, pour le lignite brut, les points A et B correspondent au même échantillon analysé deux fois).

La simple considération de ces données expérimentales brutes suggère que l'opposition oxygène-hydrogène est un paramètre très important. La composition élémentaire des produits initiaux d'une part, la fixation d'oxygène jointe à la perte d'hydrogène d'autre part, constituent les deux variables majeures des réactions. Nous les avons choisies pour mettre en évidence le rôle antagoniste de l'oxygène et de l'hydrogène. Nous avons d'abord fait la somme du nombre d'atomes d'oxygène fixés par rapport au carbone, soit $\Delta (O/C)$ et du nombre d'atomes d'hydrogène éliminés, soit $\Delta (H/C)$. Une telle variable représente en quelque sorte, l'intensité de ce que nous appellerons dans la suite de ce travail, la *réticulation*. Nous avons ensuite fait le rapport $(O/C) / (H/C)$ soit $(O/H)_{\text{atomique}}$ des compositions élémentaires de chaque produit. On peut admettre d'une part, une réaction apparemment du premier ordre ; d'autre part, on peut approximer les variables choisies à la fonction $y = a + b \ln t$. Dans ce dernier cas, on doit alors obtenir une droite si on porte, soit $\Delta (O/C) + \Delta (H/C)$ soit (O/H) en fonction du logarithme du temps. On trouvera en annexe 3 un exemple de démonstration et des détails sur ces deux propositions.

Les figures 10a, b, c, d montrent qu'on obtient en effet des droites mais avec deux changements de pente. Au dernier stade de la réticulation, l'augmentation de $\Delta (O/C) + \Delta (H/C)$ aussi bien que celle de (O/H) du précurseur est très faible. Ceci indique pour ce stade une réaction très lente. Le développement en fonction du temps des droites presque horizontales varie beaucoup d'un précurseur à l'autre. On remarque ainsi que pour la variable $\Delta (O/C) + \Delta (H/C)$ (fig. 10a et b), on a une seule droite de pente faible pour les méso-phases et les résines α jusqu'à 164 heures de réticulation. Pour

	Stades observés	Fin du 1er stade (point a)	Fin du 2ème stade (point b)	Pentes des droites de 2ème stade	Temps nécessaire pour atteindre l'oxycarbonisat O/C # H/C $\sim 0,5$
Lignite	(1 ou 2), 3	-	6 h 30	12,9	moins de 48 h
Sporopollénine	1, 2, 3	1 h 30	10 h 30	9,8	plus de 48 h
Kuckersite	1, 2, 3	2 h 30	20 h	2,75	plus de 72 h
Asphalte	1, 2, 3	18 h	70 h	1,95	beaucoup plus de 164 h
Mésophase	1	non atteint en 164 h	-	1er stade 1,41	-

TABEAU 4 - Récapitulatif des stades d'oxydation d'après l'analyse élémentaire

l'asphalte, la première droite change de pente après 17 heures. On ne peut pas la déterminer avec précision pour la kuckersite, mais elle ne dépasse sûrement pas 2 heures ou 2 heures 30. Elle est inexistant ou en tous cas difficile à déterminer pour le lignite et la sporopollénine. La pente de cette série de droites croît légèrement de la mésophase à l'asphalte. La deuxième droite de pente faible est parallèle pour tous les précurseurs. Elle commence vers 70 heures pour l'asphalte, bien qu'après 10 heures (entre 10 et 30 h) pour la kuckersite, vers 10 heures pour la sporopollénine et avant 8 heures (vers 6 h 30) pour le lignite. Pour la variable (O/H), c'est au contraire, la première droite de pente faible qui est parallèle pour tous les précurseurs. Elle est seule présente pour la mésophase jusqu'à 164 heures de réticulation. Pour l'asphalte, elle change de pente avant 20 heures. Pour la kuckersite, elle change de pente entre 2 et 3 heures et entre 1 et 2 heures pour la sporopollénine. Elle est indéterminable pour le lignite. La deuxième droite de pente faible n'est bien caractérisée que pour la sporopollénine où elle commence un peu après 10 heures. La partie linéaire intermédiaire, de pente beaucoup plus marquée, est parallèle pour tous les précurseurs et avec les deux variables. En considérant les figures 10 et en les comparant pour chaque précurseur, on a vu que les parties linéaires à faible pente sont plus ou moins précisément repérables selon qu'on utilise l'une ou l'autre des variables de la réticulation. C'est ainsi qu'on a marqué en trait plein sur chaque figure, les domaines où la droite expérimentale est tracée de façon certaine et en tireté, les régions où sa direction est plus subjective.

Des figures 10, on peut donc déduire, deux données essentielles :

1°/ *Il existe trois stades différents d'oxydation dont on peut évaluer aisément la durée* (tableau 4). Le premier (droites de très faible pente) existe pour tous les précurseurs mais sa durée est très variable. Ainsi, il existe seul pour les mésophases et les résines α . Sa durée décroît pour l'asphalte (18 h), la kuckersite (2 h 30) et la sporopollénine (1 h 30). Le second stade (droites à forte pente) se termine au commencement du troisième stade (droites

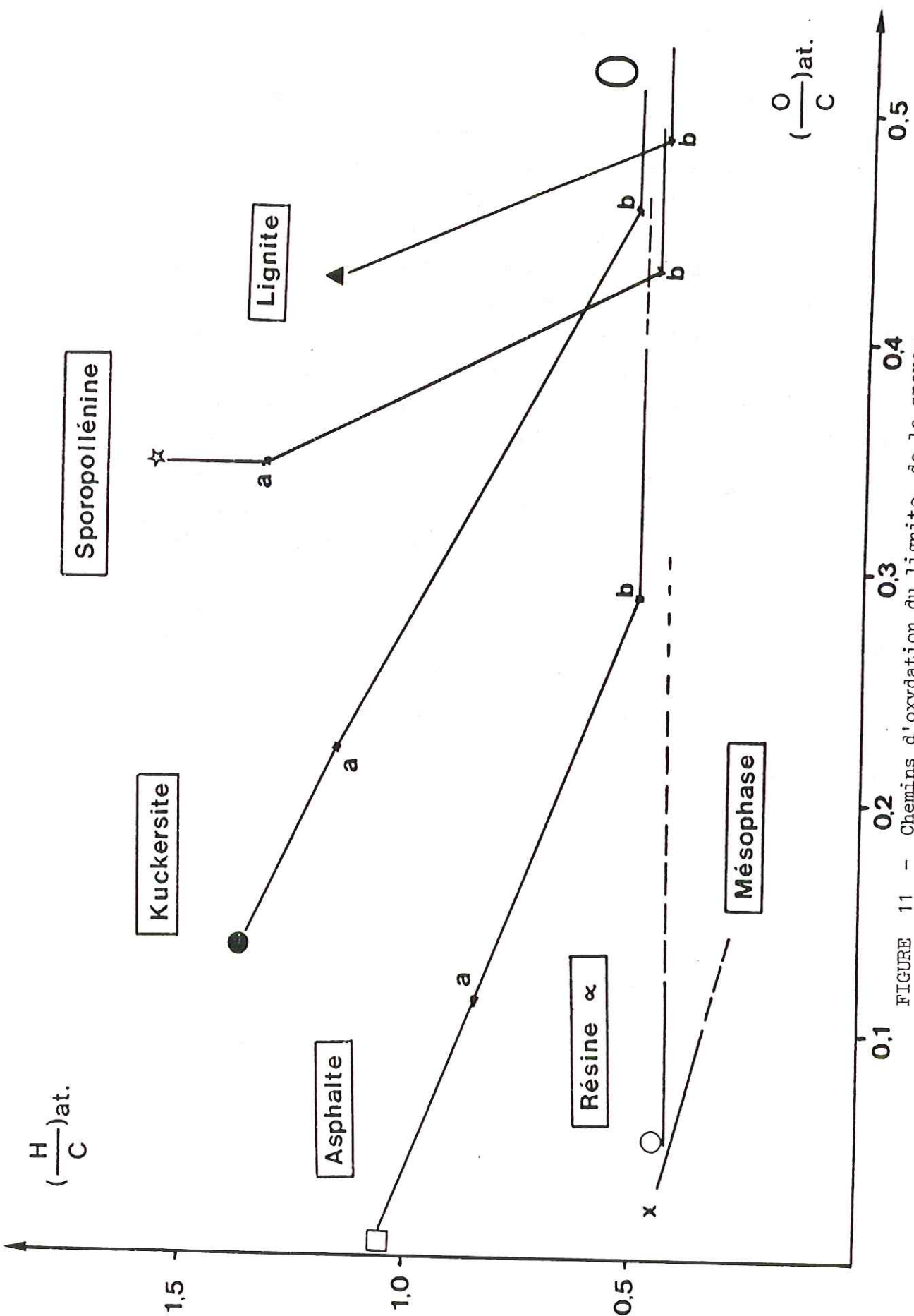


FIGURE 11 - Chemins d'oxydation du lignite, de la sporopollénine, de la kuckersite, de l'asphalte, des résines α et de la mésophase. Les ruptures de pente marquent les stades d'oxydation.

de faible pente comme les premières), après 70 heures pour l'asphalte, 20 heures pour la kuckersite, 10 ou 11 heures pour la sporopollénine et 6 heures 30 pour le lignite. On trouve un ralentissement prononcé des réactions pour tous les stades depuis le lignite, la sporopollénine, la kuckersite, l'asphalte et enfin, la mésophase qui correspond encore au premier stade après 164 heures.

2°/ Les réactions de réticulation sont toutes apparemment du premier ordre puisque l'on obtient des droites*. Le mécanisme de chacun des stades est similaire pour tous les précurseurs puisque ces droites sont parallèles.

A l'aide de ces nouvelles données, on peut préciser les chemins d'oxydation ébauchés sur les figures 9, d'une part en tenant compte de la fin du premier stade de l'oxydation, d'autre part en choisissant comme dernier point représentatif, celui correspondant au troisième stade d'oxydation. La figure 11a et le tableau 4, correspondent ainsi à la mise en forme des résultats bruts de la figure 9. Grâce à cette figure ainsi complétée, on peut encore tirer trois nouvelles données qui n'apparaissaient pas initialement.

a] Le premier stade de l'oxydation (terminé au point a) peut être soit, une perte d'hydrogène seul, soit une fixation d'oxygène seul. Ceci doit correspondre au même mécanisme de base puisque la fixation d'oxygène équivaut à l'enrichissement différentiel en oxygène dû à la perte d'hydrogène. On verra plus loin (voir p. 81) qu'une théorie plus générale unifie ces deux paramètres en montrant que le mécanisme de base est en fait, un rapprochement des unités structurales de base, soit par pontage dû à la fixation de l'oxygène, soit par concentration dû au départ de l'hydrogène. En effet, pour le lignite et la sporopollénine on a une partie linéaire verticale ou presque verticale dans le diagramme de van Krevelen de la figure 11 qui correspond à une déshydrogénation (peut-être une déméthanation). Au contraire, pour les mésophases et les résines α , on observe des parties linéaires presque horizontales, qui correspondent à une fixation d'oxygène sans départ d'eau ni de CO_2 . La kuckersite et l'asphalte représentent les produits où l'effet de la déshydrogénation se trouve additionné à celui de la fixation d'oxygène. Il résulte de cette

* Voir annexe 3

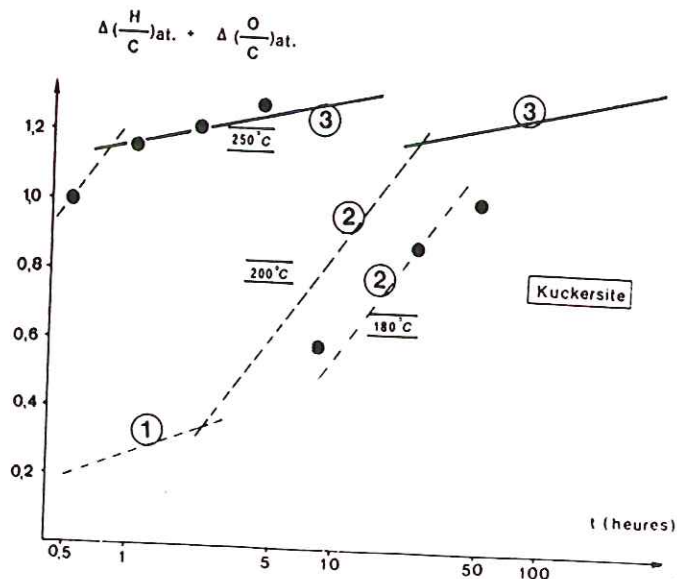
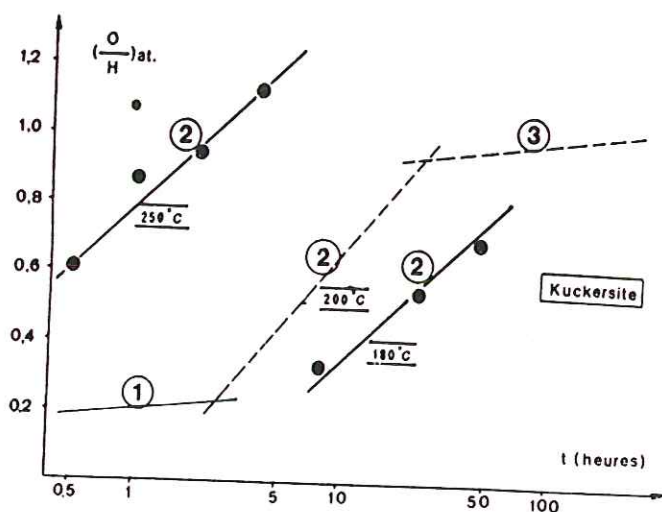
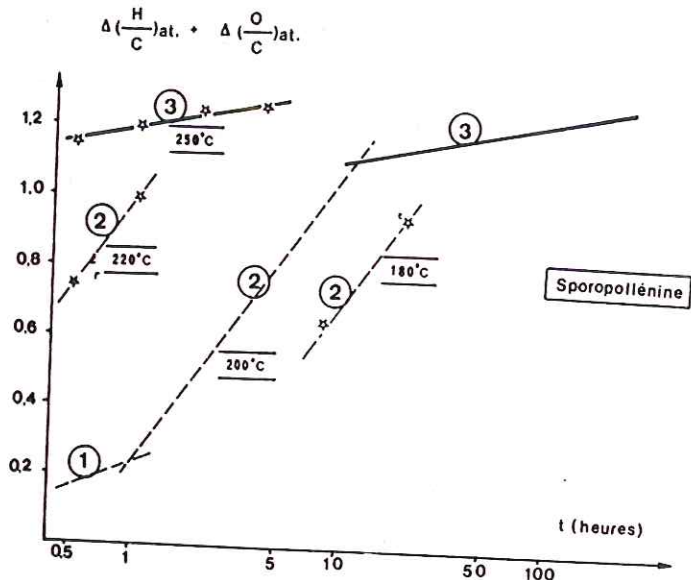
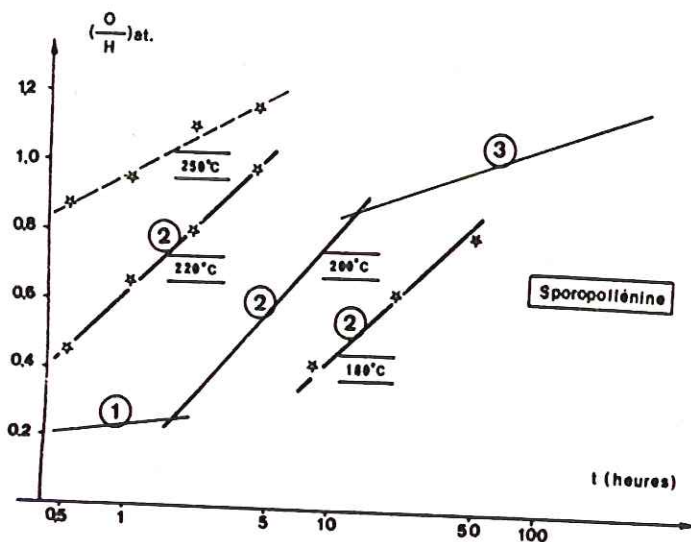
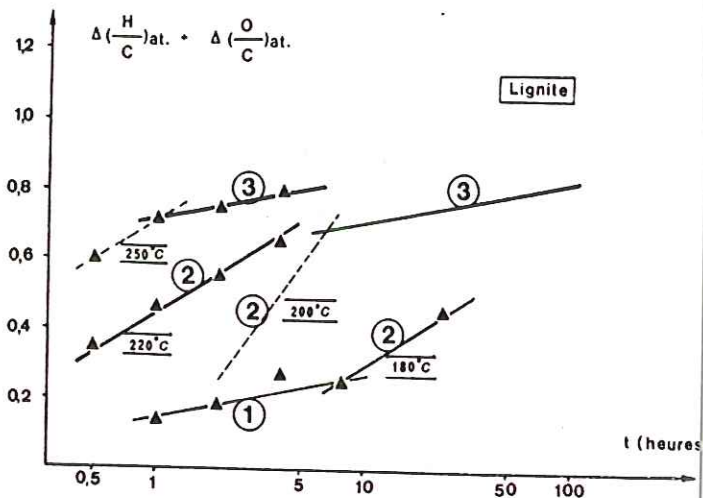
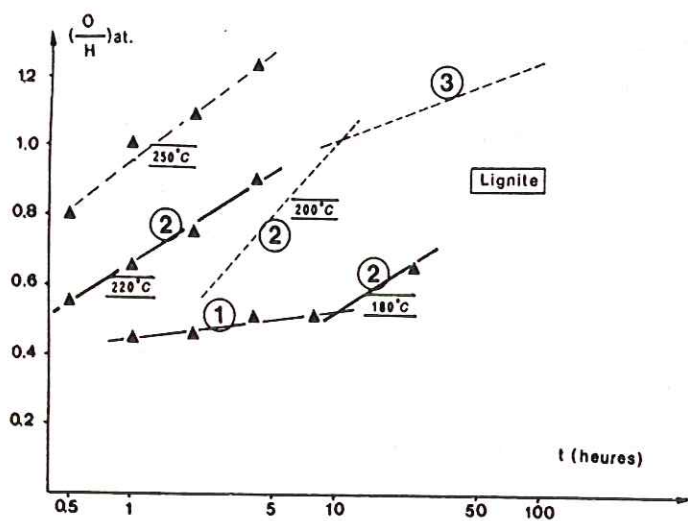


FIGURE 12 - Paramètres $\Delta(\frac{H}{C}) + \Delta(\frac{O}{C})$ et $(\frac{O}{H})$ du lignite, de la sporopollénine et de la kuckersite en fonction de la durée t d'oxydation à différentes températures.

constatation que l'effet d'un gain d'oxygène est équivalent à celui d'une perte d'hydrogène.

b] On peut maintenant mesurer la pente des droites de réticulation ab dans les diagrammes de van Krevelen correspondant au deuxième stade de l'oxydation (tableau 4). A priori, on peut penser que ces pentes sont reliées à la composition élémentaire du matériau au point a , où débute le second stade. Si on utilise ce point sous forme du rapport (O/H) et que l'on considère le logarithme de la pente, on retrouve l'ordre de la figure 11 : lignite, sporopollénine, kuckersite, asphalte et mésophase .

c] Le troisième stade de l'oxydation qui commence au point b est une fixation plus ou moins lente d'oxygène qui tend à se terminer à la composition $H/C \neq O/C \sim 0,5$. Ce produit dont la composition semble représenter grosso-modo la limite commune à tous les précurseurs en fin de réticulation (tableau 4) sera appelé dans la suite de l'exposé *oxycarbonisat*. On verra notamment que l'analyse des groupes fonctionnels ainsi que les figures 16, 19, 21 et 23 apportent des arguments supplémentaires pour démontrer l'existence de ce composé.

3.2. Oxydation à des températures différentes

Afin d'évaluer les énergies d'activation apparentes ou énergies d'activation expérimentales E , nous avons répété les mêmes expériences à différentes températures (fig. 11b). Les données recueillies sont rassemblées dans les figures 12a, b, c, d, e, f pour le lignite, la sporopollénine et la kuckersite. Pour les deux premiers stades de l'asphalte et même à $250^{\circ} C$, les points expérimentaux ne se distinguent pas de ceux de la figure 10 obtenus à $200^{\circ} C$, l'énergie d'activation est donc faible. Les figures 12 sont comparables aux figures 10 établies pour la température d'oxydation de $200^{\circ} C$. Les droites de ces figures ont été reportées sur les figures 12 sans points représentatifs mais avec les mêmes conventions que sur les figures 10. Les droites en trait plein représentent les données fiables, celles en tireté, les données plus subjectives. Les stades sont indiqués par 1 2 3 .

On voit immédiatement que l'oxydation dans une gamme de température comprise entre 130 et $250^{\circ} C$ permet de mettre en évidence pour le

	Paramètre utilisé pour le calcul de $-\frac{k_1}{k_2}$	1 ^{er} stade	2 ^{ème} stade	3 ^{ème} stade
Lignite	(O/H)	-	36	-
	$\Delta (O/C) + \Delta (H/C)$	-	38	24
	(O/H)	-	39 200-220	33 180-220
Sporopollénine	$\Delta (O/C) + \Delta (H/C)$	-	-	38
	(O/H)	-	27	-
	$\Delta (O/C) + \Delta (H/C)$	-	-	29
Kuckersite	Taille des orientations moléculaires	25 150-200	-	-
	$\Delta (O/C) + \Delta (H/C)$	-	-	-
	(O/H)	-	-	-

TABLEAU 5 - Energies d'activation apparentes en Kcal mole⁻¹, des réactions d'oxydation pour les différents stades. En enart, on a fait figurer l'intervalle de température considéré.

lignite, l'existence des trois stades d'oxydation qui apparaît douteuse sur les figures 10. On voit également que selon la variable utilisée (comme pour les figures 10), les stades sont plus ou moins marqués. Enfin, on remarque que les droites obtenues à différentes températures sont parallèles entre elles pour tous les stades.

Nous avons alors admis que les réactions de réticulation étaient du premier ordre^x et nous avons écrit la loi d'Arrhénius :

$$\ln k = a - \frac{E}{RT}$$

où k est la constante de vitesse de la réaction, a la constante d'action, E l'énergie d'activation apparente, R la constante des gaz parfaits ($1,987 \cdot 10^{-3} \text{ kcal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$) et T la température en Kelvin.

Pour deux températures T_1 et T_2 ($T_1 > T_2$) correspondant au même stade, on a donc deux constantes de vitesse k_1 et k_2 et on écrit :

$$E = 2,303 \cdot 1,987 \cdot 10^{-3} \log \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right)$$

Le tableau 5 regroupe les résultats obtenus pour le lignite, la sporopollénine et la kuckersite. On voit qu'il a été possible de déterminer E pour le deuxième et le troisième stade de chaque précurseur mais pas pour le premier qui n'apparaît jamais pour plus d'une température. A l'exception du troisième stade du lignite qui conduit à une valeur peut-être anormalement faible, on trouve des valeurs du même ordre de grandeur, c'est-à-dire voisines de $30-40 \text{ Kcal mole}^{-1}$. On peut toutefois discerner une tendance à la décroissance de E lorsqu'on va du lignite à la kuckersite. On verra lors de la comparaison avec les charbons qu'on trouve des valeurs analogues.

^x Voir annexe 3

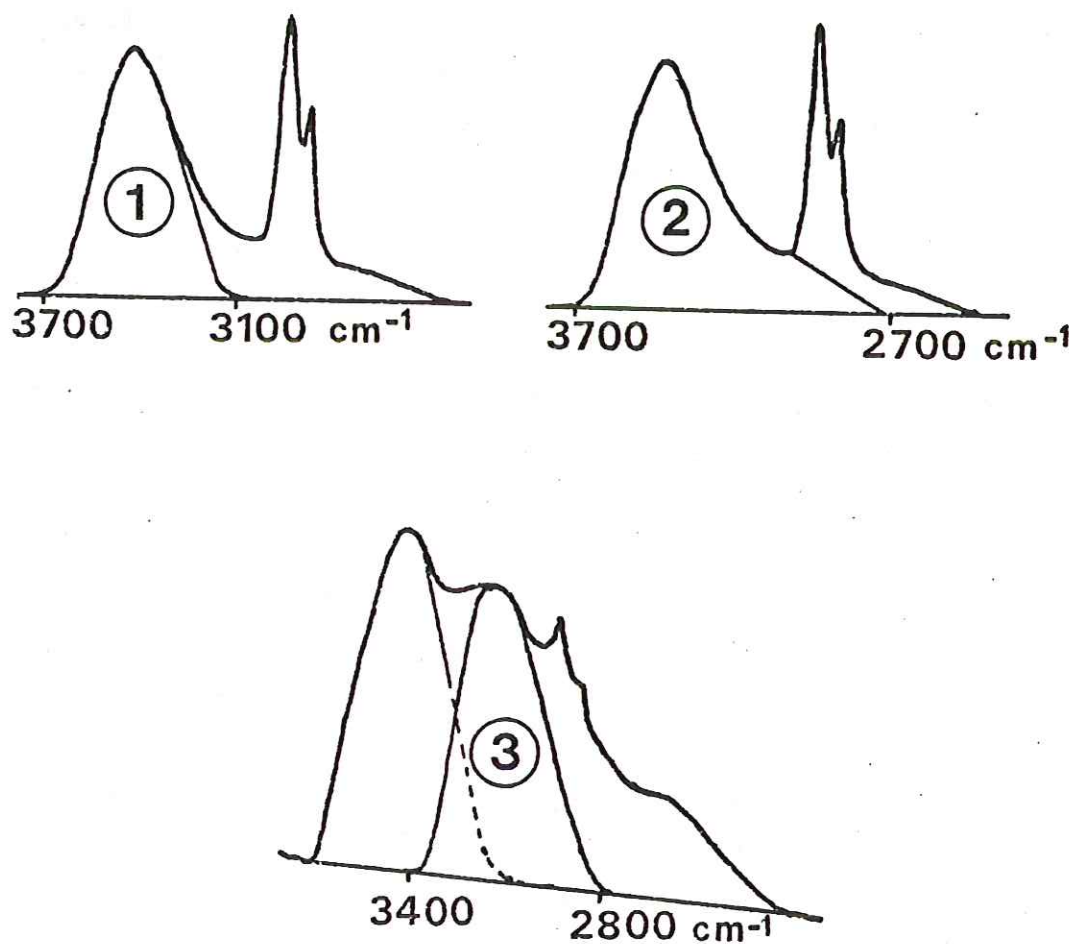


FIGURE 13 - Les trois modes de planimétrie utilisés pour le calcul de $K_{2700-3700 \text{ cm}^{-1}}$ (OH). Seul le mode 1 est commun à tous les échantillons.

4 - EVOLUTION DES GROUPES FONCTIONNELS^{*}

Quelques spectres infra-rouge des produits étudiés sont rassemblés en annexe, on en a tiré les coefficients d'adsorption K pour les groupes OH (3430 cm^{-1}), CH aliphatiques (2920 cm^{-1}) et CO (1710 cm^{-1}). Ces coefficients sont rapportés à l'épaisseur effective de matière carbonée exprimée en mg cm^2 . K est exprimé arbitrairement en nombre d'onde \times unité d'absorbance $\times \text{mg}^{-1} \times \text{cm}^2$. Les valeurs numériques en sont également rassemblées en annexe. A ces coefficients, nous avons ajouté l'indice I_{C-OR} défini par Robin (1975) comme :

$$I_{C-OR} = \% \text{ pondéral d'oxygène} - \frac{1}{2} K_{1710} \text{ cm}^{-1}.$$

En effet, cet auteur admet que deux unités de ce coefficient correspondent à 1 % d'oxygène en poids. La différence entre le contenu en oxygène fourni par l'analyse élémentaire et la moitié de $K_{1710}\text{ cm}^{-1}$ (fonctions carbonyles et carboxyles) reflète l'existence de liaisons du type éther. Nous avons bien conscience qu'il s'agit d'une approximation qui ne peut certainement plus s'appliquer à des produits très oxydés, néanmoins on la considèrera dans ce travail comme un indicateur de tendance.

4.1. Groupes OH (3430 cm^{-1})

Le coefficient K_{OH} est très difficile à déduire correctement des spectres par planimétrie, car pour certains précurseurs oxydés de façon prolongée, il y a un déplacement de fréquence. C'est ainsi que selon les types de spectres, on planimètre de façon différente. La figure 13 montre le principe des différentes planimétries utilisables. Les parties hachurées 1, 2 et 3 représentent la contribution des groupes OH correspondant aux trois types de planimétrie. On signalera au passage les cas où les planimétries 2 et 3 devraient être utilisées, néanmoins on harmonisera tous les coefficients K_{OH} avec la planimétrie de type 1 pour pouvoir les comparer.

^{*}Toutes les mesures de spectrométrie infra-rouge ont été réalisées à l'I.F.P. que nous remercions ici, de nous avoir accueilli.

FIGURE 15 - $K\ 2920\text{ cm}^{-1}$ (CH aliphatiques) de la sporopol-
lénine, de la kuckersite et de l'asphalte en
fonction de la durée d'oxydation à 200°C .

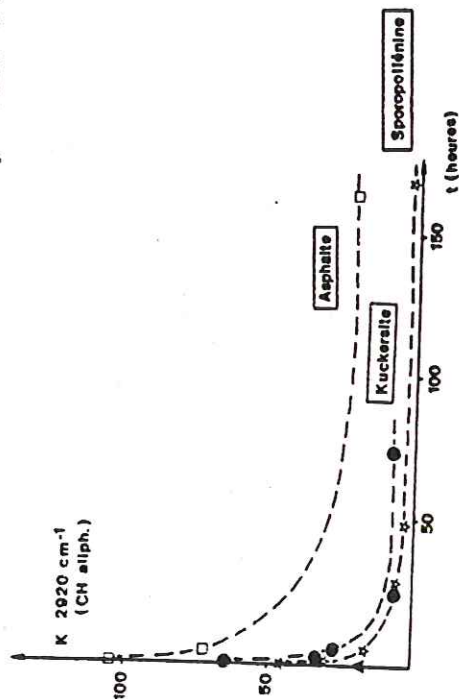


FIGURE 14 - $K\ 2700-3700\text{ cm}^{-1}$ (OH) (mode 1) de la sporopol-
lénine, de la kuckersite et de l'asphalte en
fonction de la durée d'oxydation à 200°C .

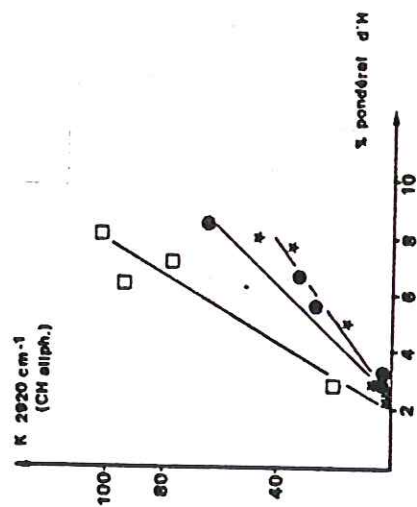


FIGURE 16 - $K\ 2920\text{ cm}^{-1}$ (CH aliphatiques) de la sporopol-
lénine, de la kuckersite et de l'asphalte bruts
et oxydés en fonction du taux d'hydrogène.

Pour les précurseurs à l'état brut (fig. 14), on note la présence d'une quantité décroissante de groupes OH, du lignite (> 290) à la sporopollénine (~ 164), à la kuckersite (~ 56), puis à l'asphalte (~ 48). On voit sur la figure 14 qui représente K_{OH} en fonction du temps que pour tous les produits, la concentration en groupes OH reste à peu près constante lorsque la réticulation croît, à l'exception de la kuckersite. Celle-ci montre une croissance extrêmement rapide de la concentration des groupes OH. Elle dépasse la sporopollénine dès 72 heures. La croissance la plus rapide se place pendant le premier stade de l'oxydation puis se ralentit ensuite. C'est dans le cas de la kuckersite surtout et à un degré moindre dans le cas de la sporopollénine, que se situent les déplacements de fréquence de vibration des groupes OH (cas 2 et 3 de la figure 13). Ceci suggère dans la kuckersite, le développement d'OH acides, également présents dans la sporopollénine, donc probablement engagés dans des groupes carboxyles COOH. Ceci n'est pas du tout le cas de l'asphalte où la quantité d'OH, faible au départ, le reste pendant toute la durée de l'oxydation.

4.2. Groupes CH aliphatiques (2920 cm^{-1})

Pour les précurseurs à l'état brut (fig. 15), la concentration de CH-aliphatiques croît du lignite qui en est très pauvre (< 20), à la sporopollénine (~ 46), à la kuckersite (~ 65) puis à l'asphalte (~ 106). Ces groupes décroissant rapidement pour tous les précurseurs avec la réticulation croissante, c'est-à-dire en fonction du temps (fig. 15). Leur concentration tend vers un minimum quasiment nul pour la sporopollénine, atteint après environ 50 heures. La kuckersite se maintient après la même durée, à un palier un peu plus élevé. Enfin, l'asphalte montre une décroissance plus lente des groupes CH aliphatiques qui se maintiennent à un palier supérieur à 15 après 50 heures. La figure 16 montre la variation de $K_{2920\text{ cm}^{-1}}$ en fonction du pourcentage pondéral de l'hydrogène. Tous les précurseurs contenant à peu près la même quantité d'hydrogène, soit environ 8 %, les droites d'évolution partent d'une même abscisse et concourent en un point O. Celui-ci correspond à 2 % pondéral d'hydrogène soit $H/C \sim 0,45$. Il faut remarquer que la composition pour $K_{CH\text{ aliph. nul}}$ (départ complet des CH aliphatiques) est donc sensiblement celle de

FIGURE 17 - K 1720 cm^{-1} (CO) de la sporopollénine, de la kuckersite et de l'asphalte en fonction de la durée t d'oxydation à 200° C.

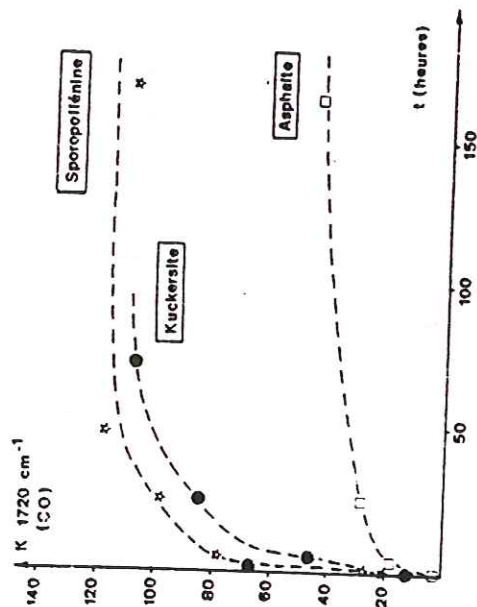


FIGURE 18 - Indice $I_{C-OR} = \% \text{ pond. Oxyg.} - \frac{1}{2} K 1710 \text{ cm}^{-1}$ de la sporopollénine, de la kuckersite et de l'asphalte en fonction de la durée t d'oxydation à 200° C.

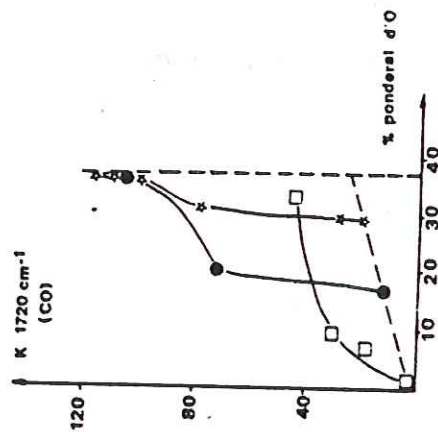
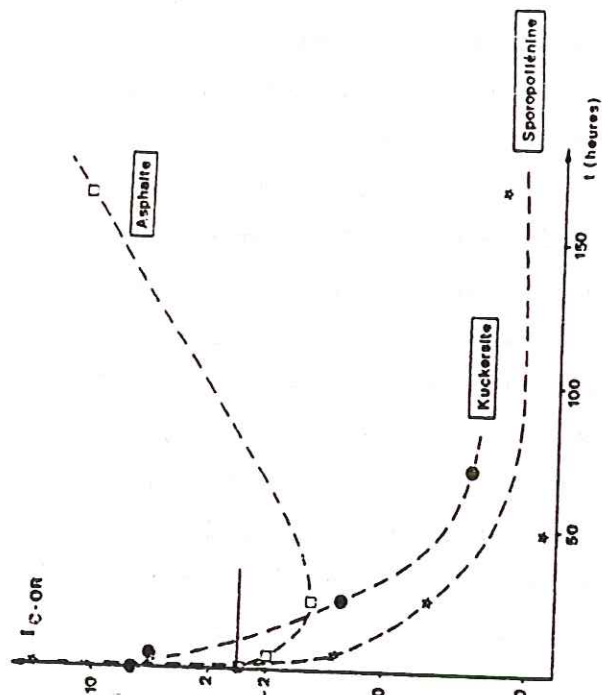


FIGURE 19 - K 1720 cm^{-1} (CO) de la sporopollénine, de la kuckersite et de l'asphalte bruts et oxydés en fonction du taux d'oxygène.

l'oxycarbonisat, c'est-à-dire du produit dont la composition est la limite de la réticulation : $H/C \# O/C \sim 0,5$. Ce point représente la somme des CH aromatiques, des OH et des COOH.

4.3. Groupes carbonyles et carboxyles (1710 cm^{-1})

Pour les précurseurs à l'état brut (fig. 17), la concentration décroît de la sporopollénine (~ 20), à la kuckersite (~ 13) et à l'asphalte (pratiquement nulle). Contrairement aux CH aliphatiques, les groupes CO croissent avec le temps de réticulation (fig. 17). Toutefois, la croissance est de moins en moins prononcée en allant de la sporopollénine à l'asphalte. La sporopollénine atteint en un peu moins de 50 heures, un palier de 110-120, la kuckersite en un peu moins de 100 heures, un palier un peu inférieur et l'asphalte dépasse légèrement 40 après 164 heures.

L'indice I_{C-OR} (fig. 18) est très notable à l'origine pour la sporopollénine (~ 20), il est très faible pour la kuckersite (~ 7) et nul pour l'asphalte. Il varie de façon tout à fait opposée au facteur K_{CO} puisqu'il décroît très vite pour la sporopollénine, un peu moins vite pour la kuckersite et qu'il croît fortement pour l'asphalte. Au bout de 164 heures, en effet, il atteint 12, c'est-à-dire qu'il tend à se rapprocher de la valeur de la sporopollénine brute^{*}.

De la comparaison K_{CO} et I_{C-OR} , il faut déduire qu'au cours de la réticulation *tandis que les fonctions éthers présentes dans la sporopollénine brute et la kuckersite perdent très vite de leur importance dans ces matériaux au profit des groupes CO, elle se développent au contraire dans l'asphalte*. Cette tendance est confirmée par l'allure des courbes de la figure 19. Dans cette figure, on a tracé la variation de $K_{1710\text{ cm}^{-1}}$ en fonction du pourcentage pondéral d'oxygène. On voit d'abord que *tous les précurseurs atteignent la même valeur limite en poids d'oxygène, soit environ 37 %, ce qui correspond encore à la composition de l'oxycarbonisat, soit $O/C \sim 0,5$,*

^{*}L'existence de valeurs négatives prouve simplement que l'approximation de Robin n'est plus valable ici, mais néanmoins la variation demeure une indication de tendance.

FIGURE 20 - Chemins d'oxydation de 4 charbons dans un diagramme de van Krevelen.
d'après des données bibliographiques :
Double cercle : La Houve (1)
Croix : rang moyen (2)
Triangle vide : rang élevé (2)
Carré plein : Vendin (1)
(1) : Alpern et Maume, 1969
(2) : Van Krevelen, 1951

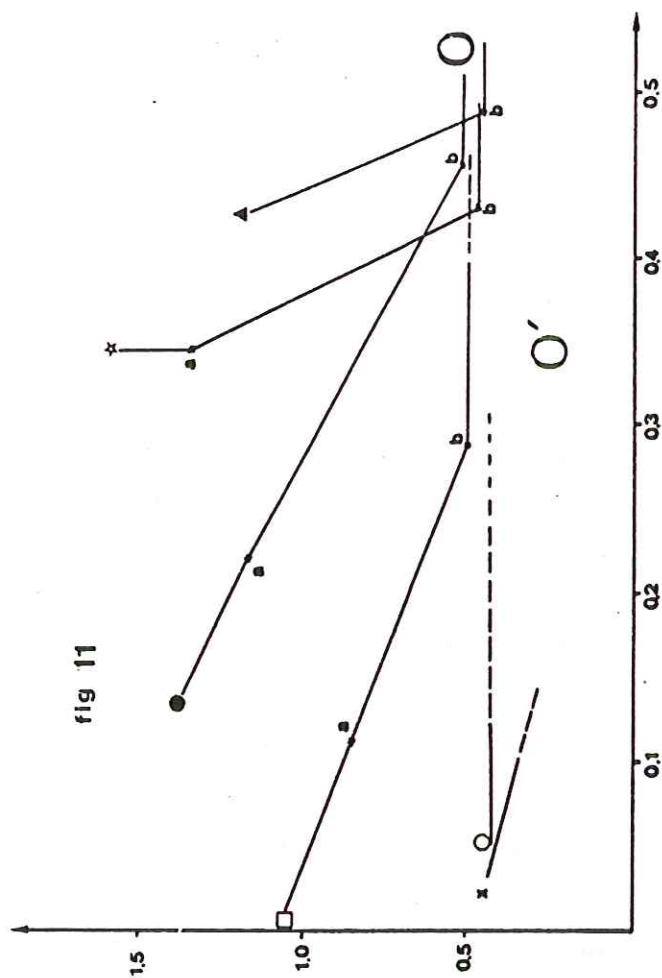
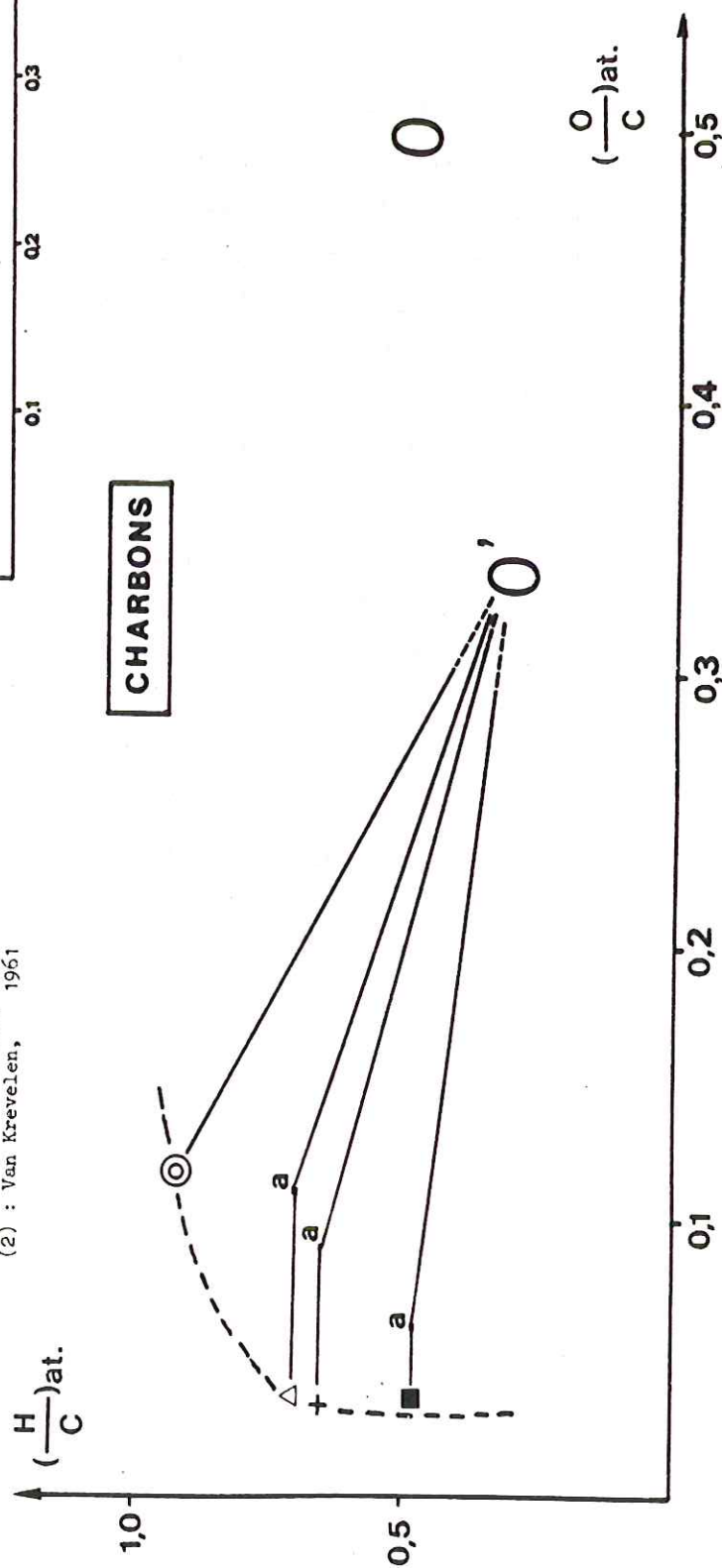


fig 11

CHARBONS

fin de la réticulation. La sporopollénine et la kuckersite présentent des branches de courbes quasi verticales (elles atteignent 70 - 80) puis elles tendent asymptotiquement à la composition limite en oxygène pour $K \sim 120$. L'asphalte, au contraire, ne dépasse pas $K \sim 40$ au bout de 164 heures, ce qui correspond à une croissance faible, régulière et monotone. Notons enfin que sporopollénine, kuckersite et asphalte bruts s'alignent sur une droite, matérialisant la décroissance de la teneur en fonctions oxygénées de la sporopollénine vers l'asphalte. On déduit de la figure 19 que, tandis que *l'asphalte est riche en fonctions éther à la fin de la réticulation, la sporopollénine et la kuckersite sont riches en groupes carboxyles ou carbonyles*. En se reportant à la figure 14, on peut conclure à la présence de groupes carboxyles étant donné le déplacement de fréquence des vibrations des groupes OH vers les OH acides. La réticulation se ferait donc dans l'asphalte par des ponts oxygènes et par des ponts hydrogène dans la kuckersite et la sporopollénine.

5 - COMPARAISON AVEC LES CHARBONS

Sur la figure 20^{*}, nous avons reporté les données de l'analyse élémentaire de charbons de rangs différents fournis par van Krevelen, 1961, (croix pour les rangs moyens, triangles pour les rangs élevés, carrés pleins pour les anthracites) et les données plus récentes de Alpern et al., 1969 pour un charbon de La Houve (croix) et un anthracite de Vendin (carrés pleins). En comparant ces données aux droites de réticulation déterminées dans ce travail sur les autres produits, on constate que les charbons suivent des chemins de réticulation similaires (comparer la figure 20 à la figure 11 remplacée au-dessus). Ils présentent également deux stades d'oxydation. Le premier, à pente faible correspond à une fixation d'oxygène sans départ d'eau ni de CO_2 . Il existe seul pour les anthracites et se superpose au chemin suivi par les mésophases. Il semble ne pas exister pour le charbon de la Houve

^{*} ne connaissant pas la valeur du pourcentage d'azote des charbons, nous l'avons négligée en reportant les points donnés par van Krevelen.

<i>Echantillons étudiés</i>	<i>Pentes</i>	<i>Charbons</i>	<i>Pentes</i>
Lignite	12,9	La Houve (1)	2,53
Sporopollénine	9,8	rang moyen (2)	1,73
Kuckersite	2,75	rang élevé (2)	1,55
Asphalte	1,95	Vendin (1)	1,29
Mésophase	1,41	anthracites (2)	0,95

TABLEAU 6 - Pentes d'oxydation du 2^{ème} stade
de nos précurseurs et de charbons
Références des données brutes :
(1) - Alpern et Maume, 1969.
(2) - van Krevelen, 1961

dont la pente est un peu plus élevée que celle de la kuckersite. Les points représentatifs du second stade d'oxydation s'alignent aussi en un faisceau de droites concourantes en O'. Toutefois, l'oxycarbonisat correspondant a pour composition élémentaire $H/C \sim 0,25$ et $O/C \sim 0,35$. Il est donc différent de l'oxycarbonisat correspondant au point O de la figure 11 ($H/C \neq O/C \sim 0,5$). Comme pour les produits étudiés dans le présent travail, la pente des droites du deuxième stade des charbons (tableau 6) décroît lorsqu'on passe à des précurseurs de moins en moins oxygénés.

Un essai d'évaluation grossière de l'énergie d'activation du deuxième stade d'oxydation du charbon de la Houve a été effectué en portant $\Delta (O/C) + \Delta (H/C)$ en fonction du logarithme du temps. Malgré le nombre insuffisant des points expérimentaux et le manque de parallélisme des droites correspondant à 170° et 300° C, on trouve une valeur plausible d'environ $20 \text{ Kcal mole}^{-1}$. Ceci est compatible avec les valeurs données pour le second stade d'oxydation par van Krevelen. Celles-ci décroissent de $33 \text{ Kcal mole}^{-1}$ à $28 \text{ Kcal mole}^{-1}$ lorsque le rang du charbon décroît. Par rapport aux produits que nous avons étudié, l'ordre de grandeur est le même mais pas le sens de la variation. En effet, ceux-ci décroissent de $35-40 \text{ Kcal mole}^{-1}$ à $27-29 \text{ Kcal mole}^{-1}$ (tableau 5) du lignite à la kuckersite.

Enfin, l'étude par spectrométrie infra-rouge (van Krevelen, 1961) montre comme pour nos produits, une forte croissance de la teneur en groupes carboxyles et en fonctions éthers. Le mécanisme de réticulation suggéré sera discuté plus loin (voir p. 79 et suivantes).

Cette similitude prononcée de nos résultats avec ceux de van Krevelen sera considérée à nouveau et discutée plus loin.

6 - APTITUDE A LA GRAPHITATION

Nous avons vu dans le chapitre : mise au point sur les données actuelles (voir p. 19) que l'aptitude à la graphitisation croît avec l'étendue de l'orientation moléculaire acquise juste avant la resolidification (semi-coke), c'est-à-dire un peu avant 500° C. Toutefois, l'inhomogénéité fréquente des produits carbonés, en ce qui concerne la taille de l'orientation moléculaire, ne permet pas de choisir ces paramètres immédiatement comme variable. Il nous a paru préférable d'utiliser

° C	2000	2050	2100	2150	2200	2250	2300	2350	2400	2450	2500	2550	2600
P	0,15	0,18	0,25	0,35	0,40	0,52	0,60	0,65	0,70	0,76	-	-	0,81

↑ ↑ ↑ ↑ ↑

112 101

101 = 100
(intensités)

101 > 100
(intensités)

10ℓ avec ℓ > 1

TABLEAU 7 - Probabilités P du standard GFEC⁻¹.

d'abord les résultats obtenus par la diffraction des rayons X sur des échantillons chauffés à haute température (1500-2900° C). En effet, la diffraction des rayons X intègre tous les résultats élémentaires sur le volume de l'échantillon ($\sim 1/10 \text{ mm}^3$) et fournit donc des résultats quantitatifs moyens. Nous exposerons d'abord ces résultats, puis on les justifiera dans le détail, par l'étude au microscope électronique, de la microtexture et de la structure des produits carbonisés, chauffés à 1000° C, puis entre 1500 et 2900° C.

6.1. Précurseurs non oxydés

6.1.1. Diffraction des rayons X

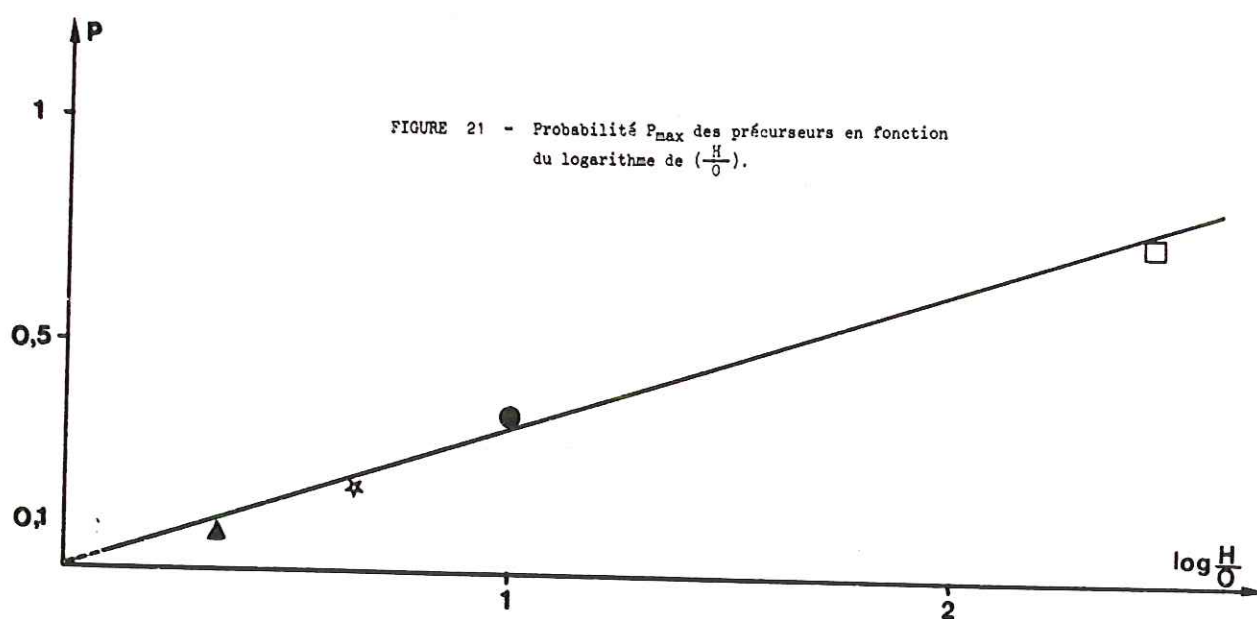
La probabilité P de trouver une paire de couches dans l'ordre du graphite a été évaluée visuellement à partir des diagrammes Debye-Scherrer, par comparaison avec un standard national dit GFEC -1^{*}. Ce coke de brai de houille a été chauffé par incréments de 50° entre 2000 et 2650° C. Les valeurs de P mesurées (Rogue, comm. pers.) conduisent aux valeurs discrètes, rassemblées dans le tableau 7. Si P est assez élevée ($\geq 0,15$), on dispose de repères visuels assez nombreux pour l'obtenir avec une relative précision par calage du diagramme du produit étudié dans la gamme standard. En dessous de 0,15, P paraît toujours nul à l'examen visuel. On a reporté dans le tableau 7 (3ème ligne), les repères le plus précis correspondant à une valeur donnée de P. On voit qu'il est assez commode d'interpoler.

Nous avons choisi P comme variable car c'est le seul paramètre directement relié à l'établissement de l'ordre cristallin tridimensionnel qui varie de 0 à 1, quelles que soient les conditions de graphitisation. Au contraire, les valeurs de la température de traitement du standard n'ont aucun sens. En effet la graphitisation obéit aux lois de la cinétique. Elle dépend donc de la vitesse de chauffe et du temps de palier à la température maximum, or le standard n'ayant pas été chauffé dans les mêmes conditions que nos échantillons, aucune comparaison n'est possible entre les températures.

*Cet échantillon est un coke de brai de houille préparé et chauffé par La Société Le Carbone Lorraine pour le Groupe Français d'Etude des Carbone.

Echantillons	P_{max}	$\bar{d}_{002} \text{ min } (\text{\AA})$
Lignite	$\ll 0,15$	3,43
Sporopollénine	0,15	3,41
Kuckersite	0,35	3,40
Asphalte	0,75	3,36 ₅
Mésophase	0,81	< 3,36

TABLEAU 8 - Probabilités P maximum et \bar{d}_{002} minimum des précurseurs



A la fin de la carbonisation, les précurseurs sont turbostratiques comme tous les autres carbones. Après traitement thermique à 2900° C, seul le lignite le demeure : c'est un carbone non graphitable (voir, par exemple, pl. Ib)^x. Au contraire, la sporopollénine (pl. Ia), la kuckersite (pl. IIIa), l'asphalte (pl. VIa) et les résines α ou la mésophase montrent une graphitabilité croissante (tableau 8). La sporopollénine est peu différente d'un matériau turbostratique. Cependant, on peut lui attribuer la valeur $P = 0,15$. La kuckersite se place presque au stade où l'intensité de la modulation 101 atteint celle de 100 ($P = 0,35$). Dans l'asphalte apparaissent très nettement les modulations 10 ℓ ($P = 0,75$). La mésophase atteint la limite extrême du coke de brai standard (lui-même issu de mésophase). Ces résultats montrent que *P tend vers 1 lorsque le précurseur est de moins en moins oxygéné* (autoréticulable) c'est-à-dire lorsque le rapport (O/H) tend vers zéro. Si on porte P en fonction du logarithme de ce rapport, on trouve une droite. Toutefois, pour obtenir une pente croissante, on doit porter en abscisse l'inverse, c'est-à-dire $\log (H/O)$, ce qui exprime que *P est fonction inverse de l'autoréticulation* (fig. 21). La droite $P = 0,3 \log (H/O)$ passe par l'origine, c'est-à-dire par la valeur $(H/O) = 1$. Ce point correspond à la composition limite de l'oxycarbonisation ($H/C \neq O/C \sim 0,5$) (voir fig. 16, 19, 21 et 23) qui appartient donc à la droite. On voit ainsi que c'est le seul produit pour lequel P est nulle.

Corrélativement à la probabilité P, nous n'avons pas négligé de mesurer \bar{d}_{002} à 2900° C (tableau 8). Nous avons vu, en effet, (p. 17) que \bar{d}_{002} minimum est quand même une intéressante indication de la graphitabilité du produit. C'est ainsi qu'on trouve des valeurs décroissantes de \bar{d}_{002} à partir du lignite (3,43 Å), la sporopollénine (3,42 Å) la kuckersite (3,40 Å) et l'asphalte (3,36₅). Comme on pouvait s'y attendre, ces valeurs décroissent et tendent vers l'espace interfeuillet du graphite lorsque P croît^{xx}.

^xPour faciliter la mise en évidence des effets de la réticulation, les planches photographiques groupent les clichés par précurseur. Les numéros de planches et de clichés ne se suivront donc pas régulièrement dans le texte.

^{xx}Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'une chambre Guinier de Wolff monochromatisée, avec d_{111} du silicium comme étalon interne.

Stade	Etendue des orientations moléculaires en Å
1	< 50
2	50-100
3	100-150
4	200
5	250-300
6	300-400
7	1000-2000
8 (mésophase coalescée)	» 10 000 (1 µm)

TABLEAU 9 - Charte de l'étendue des orientations moléculaires en Å.

6.1.2. Microscopie et diffraction électronique

1° - Traitements thermiques à 1000° C

Nous avons vu (p. 6 et suivantes) que dans tous les produits carbonés se développe un peu avant la fin du départ des goudrons, une orientation moléculaire plus ou moins étendue. Les images en fond noir 002 des zones orientées (nuages de domaines lumineux) demeurent sans autre changement qu'une augmentation prononcée du contraste lorsqu'on chauffe jusqu'à 1000° C (coke). Seules les sphères de mésophases qui coalescent au moment de la resolidification (vers 500° C) perdent à la fois leur ordre disquotique et leur forme sphérique. Elles se déforment, deviennent lamellaires et acquièrent de nombreux défauts internes et aux joints de grains. Elles constituent les parois d'un solide macroporeux (p. 13). Elles ressemblent alors, à leurs dimensions près, aux parois des solides méso et microporeux.

Au cours du broyage précédant la préparation pour la microscopie électronique, les solides microporeux fournissent des fragments de forme plutôt isométrique. En fond noir 002, ils sont remplis de petits nuages de domaines lumineux (pl. IIIe et f). Les solides mésoporeux donnent des nuages plus grands (pl. IIIc et d). Les mésophases coalescées forment des lamelles où les couches aromatiques sont toutes parallèles au plan de la lamelle. Celle-ci est entièrement éteinte si elle est posée à plat. Elle est, au contraire, entièrement allumée, si elle est posée obliquement par rapport au support et que le faisceau 002 qu'elle fournit passe à travers le diaphragme objectif (pl. VIIa), puis elle est de nouveau éteinte lorsqu'on déplace le diaphragme de 90° par rapport au diagramme. Une charte a été établie dans un précédent travail (Monthieux et al., 1981) pour repérer la taille des nuages de domaines lumineux représentant l'image en fond noir 002 des zones orientées. C'est ainsi qu'on a évalué 8 stades d'étendue de l'orientation moléculaire rassemblés dans le tableau 9.

Nous avons choisi de caractériser les précurseurs après les avoir chauffés à 1000° C en adoptant la charte du tableau 9. Ces échantillons montrent un éventail très ouvert dans la taille de leur orientation moléculaire, chacun d'entre eux étant assez homogène. C'est ainsi que le lignite (voir pl. IIIIf) se classe dans le

	Etendue des orientations moléculaires à 1000° C	Planches et clichés	Taille des pores et état cristallin à 2900° C	Planches et clichés	Probabilité P _{max}
Lignite	1 (< 50 Å)	III f	50 Å T	V g	« 0,15
Sporopollénine	4 ou > 4 (250 Å)	I c	250 Å, quasi T	II a et b	0,15
Kuckersite	7 ou > 7 (2) (2000 Å) (50-100 Å)	III c IV a	~ 2000 Å, P.G.	IV b,c,d,e & f V a & b IV a	0,35
Asphalte	-	VI e VII a,b & c	lamelles, G.	VII d & e	0,75
Mésophase	"	id.	" "	id.	0,81

TABLEAU 10 - Taille des orientation moléculaires à 1000° C (phase très majoritaire soulignée, très minoritaire entre parenthèses); taille des pores (avec indication de leur état cristallin : T : turbostratique ; P.G. : peu graphité ; G : graphité) ; à 2900° C, renvois aux photos correspondantes.

stade 1 ($< 50 \text{ \AA}$), la sporopollénine (pl. Ic) dans le stade 4 ou légèrement supérieur à 4 (250 \AA), la kuckersite (pl. IIIc) en 7 ou supérieur à 7 (2000 \AA) tandis que l'asphalte est entièrement formé de mésophase coalescée (pl. VIe et VIIa). Ces données sont rassemblées dans la deuxième colonne du tableau 10. Dans la troisième colonne, sont indiqués les numéros des clichés de fond noir 002 correspondants. Un seul échantillon n'est pas tout à fait homogène, c'est la kuckersite qui contient quelques rares zones de stade 2 ($50\text{--}100 \text{ \AA}$). On l'a indiqué entre parenthèses dans la seconde colonne du tableau 10. Le cliché a de la planche IV illustre l'aspect courant sous lequel apparaît l'inhomogénéité d'un échantillon. Dans le cas de la mésophase coalescée, on a joint au cliché de fond noir 002 (pl. VIe et VIIa). Un cliché de franges de réseau 002 (pl. VIIc) et un diagramme DEAS (pl. VIIb). Les franges montrent clairement la texture en zigzag propre au semi-coke et au coke. Le diagramme montre l'étendue et la qualité de l'orientation moléculaire dans une lamelle de coke (ex mésophase coalescée). On voit, en effet, deux arcs 002 intenses et peu étalés.

En considérant la colonne 2 du tableau 10, on voit que l'augmentation de l'étendue de l'orientation moléculaire est considérable du lignite à la mésophase, de même qu'après un traitement thermique à 2900° C , P croît de 0 pour le carbone ex-oxycarbonisé à presque 1 pour le carbone ex-mésophase (les valeurs de P sont rappelées dans la colonne 6 du tableau 10). On peut donc supposer que $P = [1 - e^{-k(OM)}]$ (voir annexe 3) qu'on peut aussi représenter en portant P en fonction du logarithme de l'étendue de l'orientation moléculaire (fig. 22), on trouve bien une droite. En l'extrapolant pour le graphite, c'est-à-dire pour $P = 1$, on trouve des diamètres supérieurs au millimètre, ce qui est bien l'ordre de grandeur.

En comparant les figures 21 et 22, on peut affirmer que pour les orientations petites, *l'étendue de l'orientation moléculaire est linéairement proportionnelle au rapport (H/O) du précurseur et qu'elle est nulle pour l'oxycarbonisé $(H/C \neq O/C \sim 0,5)$* . Pour confirmer cette loi, nous avons ajouté à la figure 23 [logarithme de l'étendue orientée, en fonction du logarithme de (H/O)] quelques données tirées des travaux antérieurs du laboratoire (fig. 26).

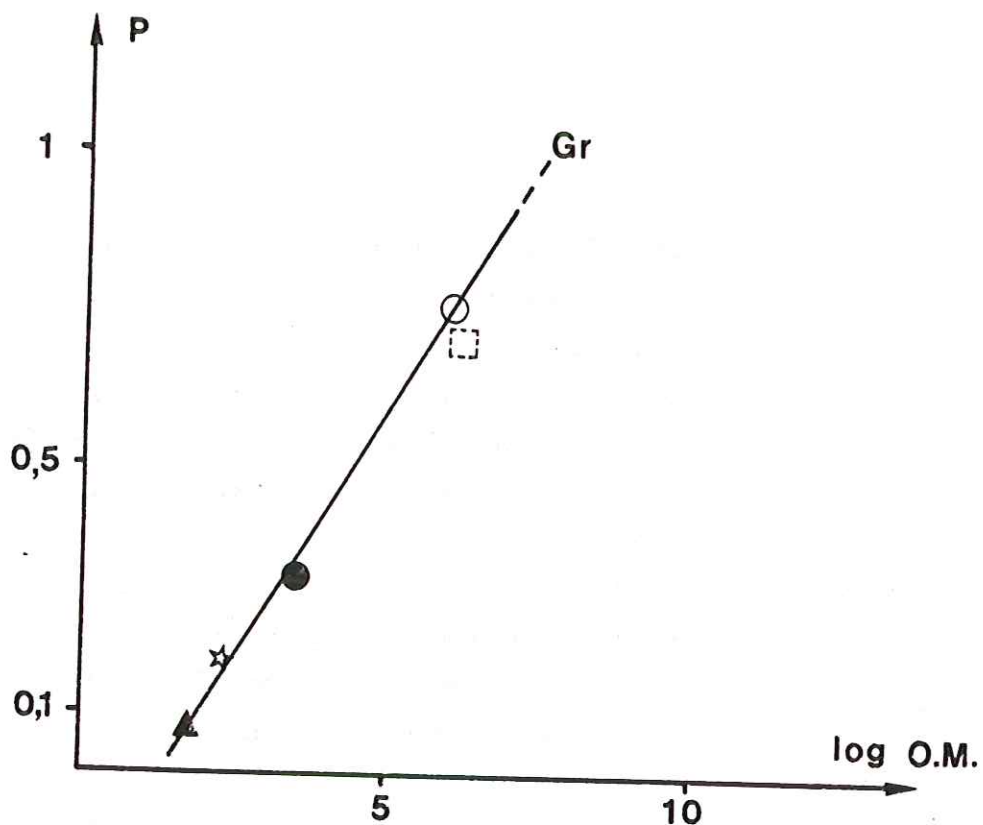


FIGURE 22 - Probabilité P_{\max} des précurseurs en fonction du logarithme de l'orientation moléculaire.

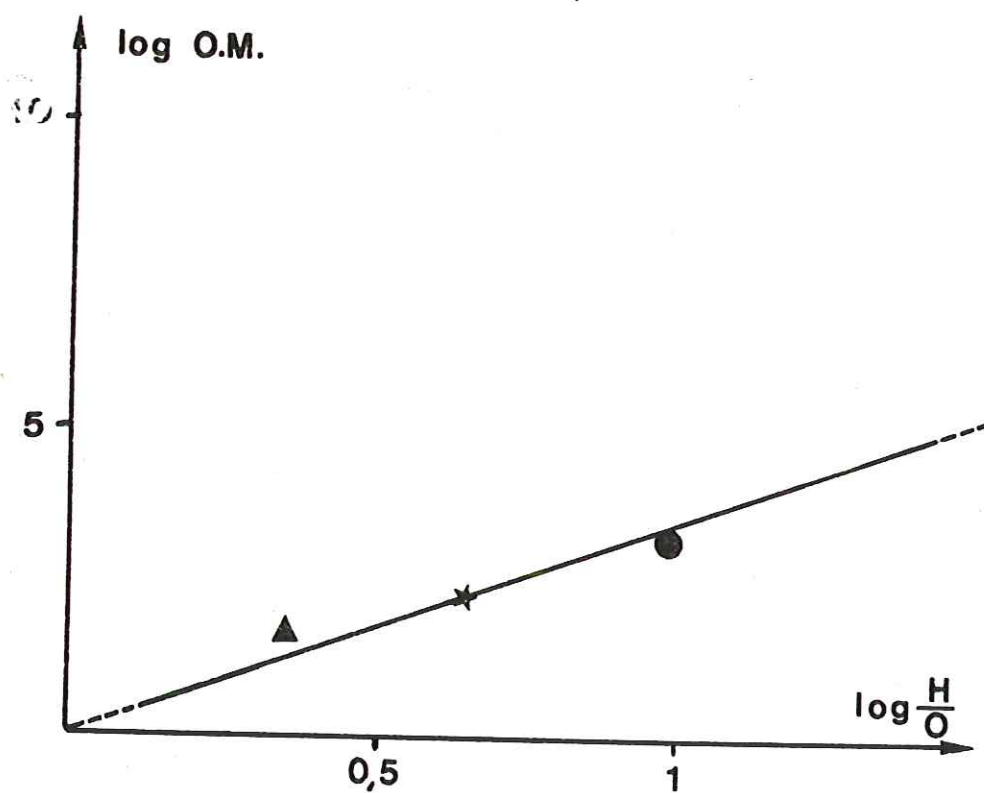


FIGURE 23 - Logarithme de l'orientation moléculaire en fonction du logarithme de $(\frac{H}{O})$ des précurseurs. L'asphalte dont l'orientation moléculaire est déterminée avec trop peu de précision n'est pas représentée ici.

2° - Traitements thermiques entre 1500 et 2900° C

La graphitisation plus ou moins partielle de chaque précurseur a été suivie à la fois en microscopie électronique et en diffraction électronique. Les résultats sont indiqués dans les colonnes 4 et 5 du tableau 10. Dans les exemples extrêmes du lignite et de la sporopollénine d'une part, de l'asphalte et des mésophases d'autre part, nous n'avons étudié que la température maximale de 2900° C. Pour la kuckersite, nous avons examiné des échantillons traités à 1800, 2000, 2400 et 2900° C.

A 2900° C, le *lignite* est entièrement homogène et formé de très petits pores (voir par exemple, pl. Vg) dont la taille est inférieure à 50 Å. Seuls les grandissements très élevés correspondant à l'apparition des franges de réseau 002 permettent de voir que leur forme est polyédrique, à condition, toutefois, d'observer les bords les plus minces des particules. Partout ailleurs, les effets de superposition de parois situées à différents niveaux rend l'interprétation du cliché impossible. Il ne faut pas oublier, en effet, que l'image de microscopie électronique est une projection à deux dimensions sur le plan d'observation. Le matériau reste turbostratique (voir par exemple, pl. Vf). Les diagrammes DEAS sont donc seulement formés d'un anneau 002 intense et de deux bandes diffuses et dissymétriques 10 et 11.

A 2900° C, la *sporopollénine* est également entièrement homogène et formée de pores polyédriques (pl. IIa) dont la taille (250-300 Å) correspond à celle de l'orientation moléculaire observée à 1000° C, soit environ 250 Å (pl. Ic). Les diagrammes DEAS montrent que la modulation 112 est à peine marquée (pl. IIb) quoique visible (elle ne l'était pas dans le diagramme de diffraction des rayons X de la planche Ia).

L'*asphalte* à 2900° C est, au contraire, formée de lamelles (pl. VIIId). Celles-ci sont parcourues de contours d'extinction et de franges de moirés (flèche sur le cliché) généralement associés à un degré élevé de cristallinité. Les diagrammes DEAS, mono ou polycristallins montrent toujours des réflexions *hkl* fines et marquées (pl. VIIe). Il s'agit donc d'un échantillon très graphité en opposition avec la sporopollénine qui présente un degré de graphitisation presque nul.

La *kuckersite*, examinée après chauffage à 2900° C, représente un intermédiaire entre ces deux extrêmes. En effet, elle n'est pas formée de lamelles mais de mésopores (pl. Va, flèche ou IVb) dont le diamètre atteint 2000 Å. Ceci correspond à l'étendue de l'orientation moléculaire observée à 1000° C. Les diagrammes DEAS (pl. Vb) sont également intermédiaires entre ceux de la sporopollénine et de l'asphalte, on y voit apparaître une modulation 112 marquée et donc beaucoup plus nettement visible que celle de la sporopollénine. Le fond noir 002 (pl. IVc) et les franges de réseau 002 (pl. IVf) montrent comme pour tous les autres carbones que les couches aromatiques d'une paroi sont arrangées de façon compacte, qu'elles sont raides et parfaites. En effet, les parois sont parcourues suivant toute leur épaisseur par des bandes lumineuses (flèches sur l'encart de c de la planche IV). Celles-ci (franges de Bragg ou franges isoclines) représentent les régions où les couches aromatiques sont exactement sous l'angle de Bragg. Celui-ci étant très petit pour les électrons (inférieur au degré), ces régions sont celles où les couches aromatiques sont presque vues sur la tranche. Puisque ces franges de Bragg occupent toute l'épaisseur d'une paroi, les unités structurales de base s'y trouvent stratifiées de façon ordonnée, en regard l'une de l'autre, c'est-à-dire que L_c (ou N) est égal à l'épaisseur de la paroi (ici, environ 100 Å). Les franges de réseau (cliché e de la planche IV) sont rectilignes suivant toute la longueur de la paroi au-dedans et en dehors des franges de Bragg (ici, environ 2000 Å). Ceci est particulièrement net dans l'agrandissement de la planche IVf. En se reportant au diagramme DEAS (pl. Vb), on voit que 100 et 110 sont ponctuées. La longueur des franges de réseau 002 et l'existence de ponctuation dans les diagrammes suggèrent un grand diamètre des couches. On le vérifie aisément sur les clichés de fond noir 11 (pl. IVd) dans lesquels les zones ou les franges de moiré sont homogènes (voir p. 18) sont de l'ordre de 2000 Å. Dans la planche IVe, on voit un mélange de pores de deux tailles différentes. Les uns très petits (flèches sur le cliché), voisins de 150 Å (stade 2), les autres très grands, matérialisés par de longues parois d'environ 2000 Å (stade 7). On retrouve l'inhomogénéité du précurseur chauffé à 1000° C (pl. IVa).

La *kuckersite* se comporte, au cours du traitement thermique comme tous les autres carbones. En-dessous de 200° C, les unités struc-

Echantillons	P_{max}	$\bar{d}_{002} \text{ min.}$
Sporo. brute	0,15	3,41
Sporo. réticulée 1 h	« 0,15	3,41
Sporo. réticulée 2 h	« 0,15	- *
Kuck. brute	0,35	3,40
Kuck. réticulée 1 h	« 0,15	3,43
Kuck. réticulée 2 h	« 0,15	3,43
Asph. brut	0,75	3,36 ₅
Asph. réticulé 1 h	0,65	- *
Asph. réticulé 2 h	0,60	-
Asph. réticulé 164 h	0,15	-
Mésophase brute	0,81	-
Mésophase réticulée 164 h	0,81	-

TABLEAU 11 - Probabilité $P_{maximum}$ et \bar{d}_{002} minimum des échantillons bruts et réticulés.

* Pour l'asphalte réticulé 1 heure ou plus et la sporopollénine réticulée 2 heures, des raies fines se superposent à la raie 002 normale du produit. On en verra l'explication plus loin (p. 70 et suivantes). Il a donc été impossible d'effectuer la mesure de \bar{d}_{002} .

turales de base demeurent repérables individuellement comme à 1000°C . On voit donc en fond noir 002 des domaines lumineux de moins de 10 \AA . Les unités structurales de base sont associées avec des joints de torsion et d'inclinaison pour former des couches distordues plus grandes ayant la texture en zigzag caractéristique de tous les autres carbones (pl. IVg). Le matériau est turbostratique. A 2000°C , les couches aromatiques deviennent soudainement raides et parfaites (pl. IVf) et on commence à voir apparaître la modulation 112. Celle-ci se marque ensuite de plus en plus nettement à 2400° puis 2900°C (voir pl. Vb).

Après traitement thermique à 2900°C , on voit que les orientations moléculaires formant les parois des pores demeurent de la même taille qu'à 1000°C . La seule modification morphologique est le passage des parois de pores incurvées aux parois rectilignes donc aux pores polyédriques (raidissement des couches aromatiques). Les matériaux microporeux (stade 1, moins de 50 \AA , par exemple) demeurent turbostratiques tandis que la graphitabilité croît avec la taille des pores. Le stade 4 ou > 4 (250 \AA) conduit à un début de graphitisation ($P = 0,15$), le stade 7 (2000 \AA) a une graphitisation partielle plus marquée ($P = 0,35$) tandis que la mésophase coalescée (stade 8) fournit des macropores à parois lamellaires très graphitées ($P = 0,75$).

6.2. Précurseurs oxydés à 200°C

6.2.1. Diffraction des rayons X

La probabilité P_{max} atteinte à 2900°C a été évaluée pour des durées croissantes de réticulation et les résultats sont rassemblés dans le tableau 11 où l'on a également rappelé les valeurs des précurseurs bruts chauffés à 2900°C (le lignite qui reste constant a été omis). Nous avons déjà vu (p. 43) que malheureusement le mode purement visuel d'évaluation de P est pratiquement inutilisable pour les faibles valeurs de P ($< 0,15$) de sorte que celle-ci paraît alors toujours à peu près nulle. On n'attachera donc pas d'importance à ces valeurs qui seront toujours indiquées arbitrairement comme $\ll 0,15$.

Les planches I, III et VI illustrent l'effet de la réticulation croissante dans les diagrammes Debye-Scherrer des différents précurseurs chauffés à 2900°C après réticulation. En particulier, les planches Ia et b ainsi que les planches IIIa et b montrent le passage de la sporopollénine brute et de la kuckersite brute à l'état turbostratique en 1 heure tandis que les planches VIa, b, c, d montrent la

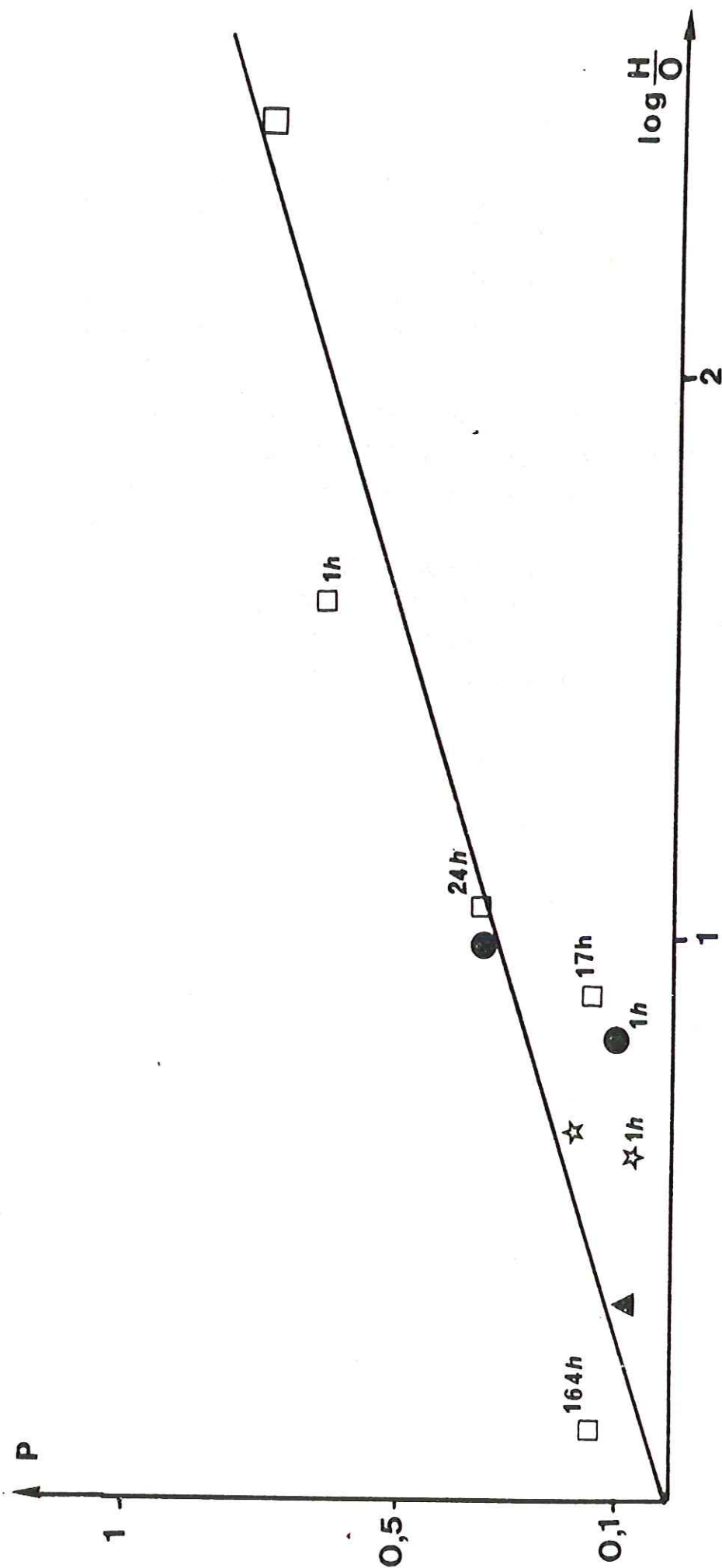


FIGURE 24 - Probabilité P_{\max} des précurseurs bruts et oxydés en fonction du logarithme de $(\frac{H}{O})$.

dégradation progressive de la graphitabilité de l'asphalte lorsqu'on passe du précurseur à 1 heure, 2 heures puis 164 heures de réticulation. En une heure, l'intensité de 101 est déjà fortement atténuée. En 2 heures, les réflexions 10 ℓ avec $\ell > 1$ ont disparu. En 164 heures, les modulations 101 et 112 atteignent à peu près l'aspect de celles de la sporopollénine témoin. Le matériau n'est donc pas encore statistiquement entièrement turbostratique.

En considérant le tableau 11, on voit que P décroît avec la réticulation croissante et qu'elle décroît d'autant plus lentement qu'on passe de la sporopollénine à la kuckersite, à l'asphalte puis aux mésophases qui restent graphitables après 164 heures. Toutefois, l'impossibilité pratique d'évaluer les faibles valeurs de P ne permet pas d'évaluer la vitesse de variation de P dans la sporopollénine et la kuckersite. C'est la combinaison de la microscopie électronique et de la diffraction électronique qui montrera dans ces deux cas, la progressivité de l'effet de la réticulation. D'ores et déjà, on peut cependant affirmer *qu'une réticulation croissante se traduit par une diminution régulière de l'aptitude à la graphitisation, diminution d'autant moins rapide que le précurseur était moins autoréticulable.*

Nous avons porté sur la figure 24 les valeurs nouvelles de P en fonction du logarithme de (H/O) du produit réticulé avant traitement thermique, et reporté une nouvelle fois les données des précurseurs de la figure 21. La dispersion des points pour les faibles valeurs de P nous paraît attribuable à l'imprécision dans l'évaluation de P. On verra plus loin qu'elle est atténuée lorsqu'on utilise les données de la microscopie électronique (voir, p. 52).

En comparant les données du tableau 11 de la figure 24 et de la figure 11 (p. 35), on voit de nouveau que la réticulation s'effectue très vite pour les précurseurs fortement oxygénés (lignite, sporopollénine, kuckersite). Elle est de plus en plus lente au fur et à mesure que le produit de départ est lui-même moins autoréticulable, c'est-à-dire moins riche en oxygène. L'aptitude à la graphitisation décroît également avec la réticulation croissante.

6.2.2. Microscopie et diffraction électronique

1° - Après traitement thermique à 1000° C

Le premier effet de la réticulation est de rendre inhomogène l'étendue de l'orientation moléculaire des matériaux initialement homogènes, ou d'augmenter l'inhomogénéité de ceux qui le sont déjà au départ (kuckersite). C'est ainsi que dans les images en fond noir 002 des fragments carbonés obtenus par broyage, on voit que d'un fragment à l'autre ou d'une zone à sa voisine, la taille des nuages de domaines lumineux orientés peut être variable (voir p.46 et, par exemple, pl. IVa). La tableau 12 rassemble avec les mêmes conventions que la tableau 10, les résultats obtenus à 1000° C pour les produits bruts et réticulés à 200° C pendant des durées croissantes. La première colonne indique l'échantillon ; la seconde, l'étendue de l'orientation moléculaire et son stade en fonction de la charte adoptée ; la troisième colonne rappelle le numéro de la planche et du ou des clichés correspondants. L'orientation moléculaire majoritaire est soulignée, celle qui est très minoritaire est entre parenthèses. Aucun signe spécial n'est utilisé si l'étendue orientée correspondante est en quantité simplement notable. Si l'échantillon est homogène, il n'y a évidemment qu'une seule valeur indiquée sans signe particulier.

On peut évaluer visuellement les effets de la réticulation sur l'étendue de l'orientation moléculaire en comparant les différentes images de fond noir 002 repérées dans la colonne 3. Pour la *sporopollénine* brute (pl. Ic), les nuages de domaines lumineux sont homogènes et de taille voisine de 250 Å (stade 4 ou > 4). Après une heure de réticulation (pl. Id), ils restent homogènes et décroissent légèrement à 150-200 Å (3-4). Ils tombent à 50-100 Å (stade 2) après deux heures de réticulation (pl. Ie) et à moins de 50 Å, c'est-à-dire au stade 1 après cinq heures (voir pl. IIIIf et Villey, 1979). Les clichés de la colonne 2 du tableau 12 montrent bien qu'on sous estime la valeur de P dès qu'elle devient inférieure à 0,15. En effet, P est impossible à mesurer (colonne 6 du tableau 12) dès une heure de réticulation alors que les nuages orientés visibles en fond noir 002 décroissent très lentement et très progressivement en taille. Ceci explique que les points relatifs à la sporopollénine réticulée soient hors de la droite

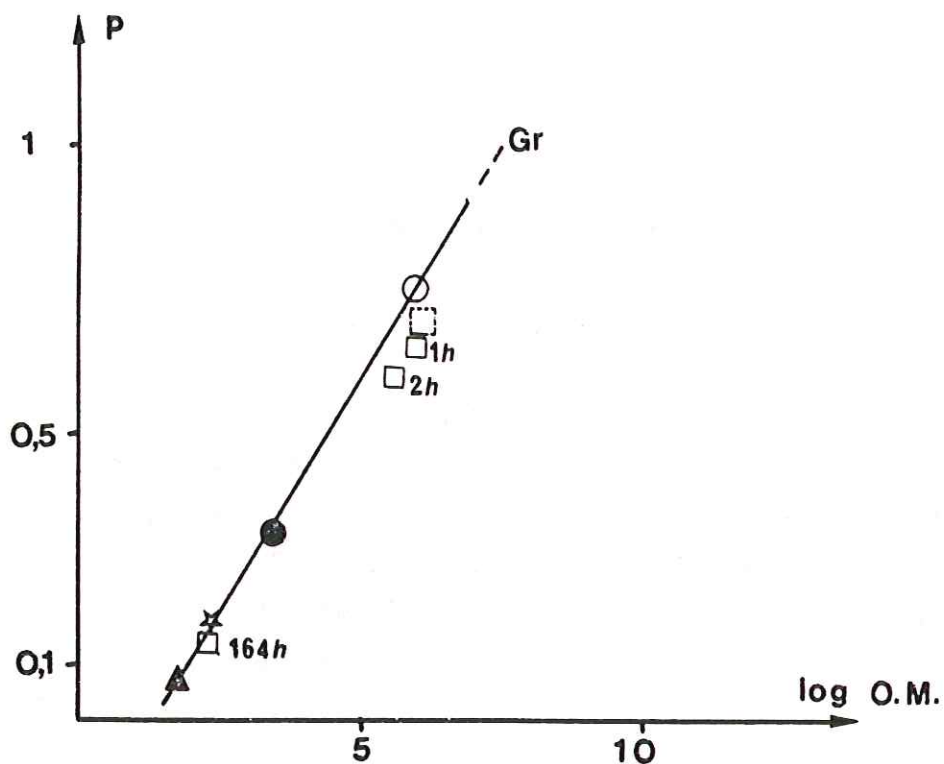


FIGURE 25 - Probabilité P_{\max} des précurseurs bruts et oxydés en fonction du logarithme de l'orientation moléculaire.

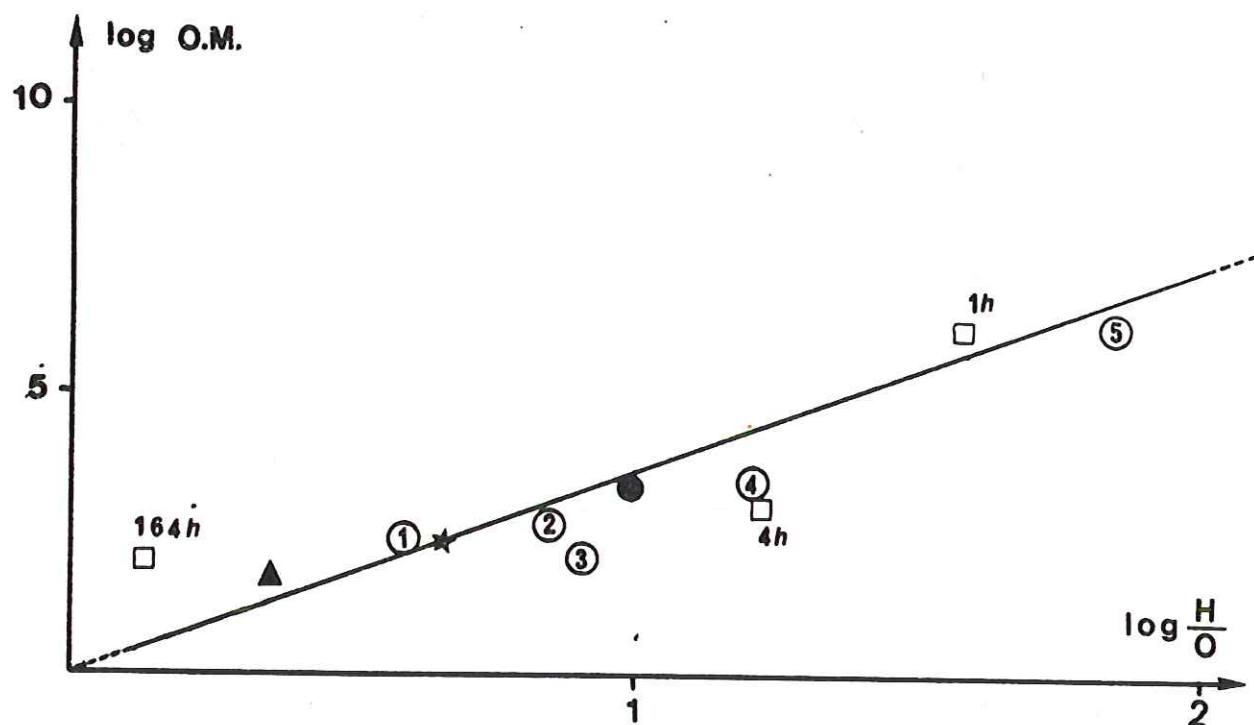


FIGURE 26 - Logarithme de l'orientation moléculaire en fonction du logarithme de $(\frac{H}{O})$ des précurseurs bruts et oxydés et de divers kérogènes.

- 1 - Logbaba
- 2 - Toarcien du bassin de Paris
- 3 - Schiste de Messel
- 4 - Green River Shale
- 5 - Kerosen Shale pyrolysé à 250° C

de la figure 24 (P fonction du logarithme de (H/O)) et qu'on les ait omis dans les figures 25 (P, fonction du logarithme de l'étendue de l'orientation moléculaire) et 26 (logarithme de l'étendue orientée en fonction du logarithme de (H/O)). Pour la *kuckersite*, les colonnes 2 et 3 du tableau 12, comparées à la colonne 6, montrent également une décroissance régulière de l'étendue de l'orientation moléculaire qui passe du stade 7 ou > 7 (2000 \AA) (pl. IIIc) à un mélange inhomogène de nuages orientés de plus en plus petits. La phase majoritaire tombe au stade 6 ($300\text{--}400 \text{ \AA}$) en 30 minutes (pl. IIIId), au stade 3 ($100\text{--}150 \text{ \AA}$), en 1 heure (pl. IIIe), 1-2 ($50\text{--}100 \text{ \AA}$), en 3 heures et 1 ($< 50 \text{ \AA}$) en 6 heures (pl. IIIf). Comme pour la sporopollénine, on a omis les points de la *kuckersite* dans la courbe de P en fonction du logarithme de l'étendue de l'orientation moléculaire (fig. 25). En effet, on voit que P n'est pas évaluable alors que l'étendue orientée décroît régulièrement.

Pour l'*asphalte*, les valeurs de P étant plus aisées à évaluer parce que plus élevées, les données obtenues à partir de la microscopie électronique sont en bon accord avec celles de la diffraction des rayons X et les points correspondants se placent raisonnablement sur les droites des figures 24 et 25. Ces points ont toutefois été obtenus quelque peu arbitrairement, en corrigeant l'inhomogénéité de l'étendue de l'orientation moléculaire. En effet, on voit dans le tableau 12 (colonnes 2 et 3) qu'on passe progressivement d'une mésophase pure (pl. VIe) à une phase majoritaire de stade 2 ($50\text{--}100 \text{ \AA}$) dès 4 heures de réticulation. Toutefois, on voit aussi que, si après 2 heures, on a un mélange en quantité notable de stades > 7 , soit 2000 \AA (pl. VI f) et 5, voisin de 300 \AA (pl. VIg), après 16^4 heures, il n'y a plus qu'une quantité infime de stades > 7 et 4 (200 \AA). Il faut donc corriger quelque peu les valeurs majoritaires en affectant chaque taille d'un coefficient de fréquence, puis en faisant une moyenne arithmétique. Dans le cas de l'*asphalte*, on obtient ainsi les valeurs suivantes : $50 \mu\text{m}$ pour un échantillon réticulé 2 heures, 700 \AA pour 4 heures et 100 \AA pour 16^4 heures.

En comparant les figures 24 et 25 qui rassemblent toutes les données relatives aux précurseurs et aux produits réticulés, on obtient la figure 26. A partir de ces figures, on peut confirmer que l'étendue de l'orientation moléculaire (et donc l'aptitude à la graphitisation P_{max}) décroissent linéairement avec l'autoréticulation croissante

du précurseur ou de la réticulation expérimentale croissante. Elles décroissent donc lorsque (H/O) du produit initial (quel qu'il soit) décroît.

2° - Après traitement thermique à 2900° C

Comme pour tous les autres carbones, l'étendue orientée demeure constante et l'inhomogénéité éventuellement acquise à 1000° C demeure, ainsi que le montrent les colonnes 4 et 5 du tableau 12. Les pores deviennent polyédriques mais conservent leur taille.

Rappelons que la *sporopollénine* brute est homogène à 2900° C comme à 1000° C. La taille des micropores est celle prédéterminée par l'orientation moléculaire du précurseur, c'est-à-dire environ 250 Å (pl. IIa). Elle est presque turbostratique (pl. IIb). Après une heure de réticulation, la taille des pores a à peine diminué mais le matériau est devenu turbostratique. Après deux heures (pl. IIc et d), la taille des pores ne dépasse plus 100 Å et le matériau reste turbostratique. Elle tombe à moins de 50 Å après 5 heures (voir pl. Vf et g). Ici encore, la décroissance régulière de la taille des pores est liée à la décroissance de la graphitabilité.

La *kuckersite* présente le même phénomène de façon encore plus frappante puisqu'on passe pour la *kuckersite* brute de mésopores de près de 2000 Å (stade 7 ou > 7) à des pores de moins de 50 Å (colonne 2 et 3 du tableau 11). Corrélativement, la taille des pores polyédriques décroît tandis que l'intensité de la modulation 112 diminue et s'annule. On comparera ainsi les clichés de la colonne 5 du haut vers le bas. On passe du stade 7 (2000 Å) partiellement graphité (pl. Va et b et pl. IVb à f) au stade 6 (400 Å) moins graphité (pl. Vc et d) puis au stade 3 (100-150 Å) turbostratique (pl. Ve et f) et pour terminer au stade 1 (< 50 Å) (pl. Vf et g). Dans ce dernier cas, les pores sont si petits (pl. Vf) qu'il est difficile de mettre leur forme polyédrique en évidence (voir texte, p. 47).

L'*asphalte* passe du graphite polycristallin (pl. VIIId et e) aux micropores de stade 2 inférieurs à 100 Å et turbostratiques (pl. VIIIf et g) de façon extrêmement lente puisqu'après 164 heures de réticulation, on atteint seulement le stade 2 majoritaire (50-100 Å) et qu'on observe encore de rares orientations de stade 7 (2000 Å) et 4 (200 Å).

	Etendue des orientations moléculaires à 1000° C	Planches et clichés	Etendue des orientations moléculaires et état cristallin à 2900° C	Planches et clichés	P _{max}
Sporo. brute	4 ou > 4 (250 Å)	I c	microp. (250 Å) ~ T	II a & b	0,15
Sporo. réticulée 1 h	3 - 4 (150-200 Å)	I d	microp. (200 Å) T		< 0,15
Sporo. réticulée 2 h	2 (50-100 Å)	I e	microp. (100 Å) T	II c & d	< 0,15
Sporo. réticulée 5 h	1 (< 50 Å)	voir III f	microp. (< 50 Å) T	voir V f & g	
Kuck. brute	7 ou > 7 (2000 Å) (2) (50-100 Å)	III c IV a mélange	mésop. (2000 Å) P.G.	V a & b, IV b f IV e mélange	0,25
Kuck. réticulée 30 mn	$\frac{6}{> 7}$ (300-400 Å) 3 (2000 Å) (100-150 Å)	III d	mésop. (400 Å) P.G. mésop. (2000 Å) P.G. microp. (150 Å) T	V c & d	
Kuck. réticulée 1 h	$\frac{3}{(6)}$ (100-150 Å) (300-400 Å) (7) (2000 Å)	III e	microp. (150 Å) T mésop. (400 Å) P.G. mésop. (2000 Å) P.G.	V e & f	< 0,15
Kuck. réticulée 2 h	$\frac{3}{2-3}$ (100-150 Å) (100 Å)		microp. (150 Å) T microp. (100 Å) T		< 0,15
Kuck. réticulée 3 h	1-2 (50-100 Å)		microp. (100 Å) T		
Kuck. réticulée 164 h	1 (< 50 Å)	III f	microp. (< 50 Å) T	V f & g	
Asph. brut	mésophase coalescée (~ 100 µm)	VI e VII a, b, c	lamelles G	VII d & e	0,75
Asph. réticulé 1 h	id.	id.			0,65
Asph. réticulé 2 h	mésophase coalescée, 7 ou > 7 (2000 Å) 5 (250-300 Å)	VI f VI g	lamelles G mésop. (2000 Å) P.G. mésop. (300 Å) P.G.		0,60
Asph. réticulé 4 h	$\frac{2}{> 7}$ (50-100 Å) (2000 Å) 5-6 (~ 300 Å)		microp. (100 Å) T mésop. (2000 Å) P.G. mésop. (300 Å) P.G.		
Asph. réticulé 164 h	$\frac{2}{(> 7)}$ (50-100 Å) (2000 Å) (4) (200 Å)	voir texte VI h	microp. (100 Å) T mésop. (2000 Å) P.G. microp. (200 Å) T	VII f, g & h	0,18

TABLEAU 12 - Taille des orientations moléculaires à 1000° C (phase très majoritaire soulignée ; très minoritaire entre parenthèses) ; taille des pores et indication de l'état cristallin (T : turbostratique ; P.G. : peu graphité). Rappel des P_{max} pour les échantillons bruts et réticulés.

Grâce à l'inhomogénéité marquée des échantillons, toutes les tailles de pores ont pu être observées de sorte qu'il a été possible de relier tous les stades de l'orientation moléculaire à l'état cristallin correspondant à la température maximale de traitement (2900° C). Ceci est une *donnée nouvelle* bien qu'indirecte sur les liens existants entre la morphologie et la graphitabilité. C'est ainsi que du stade 1 au stade 3 inclus (de moins de 50 Å à 200 Å), les matériaux microporeux restent turbostratiques (voir pl. Vf et g ; IIc et d ; Ve et f).

De 4 ou > 4 (250 Å) à 7 ou > 7 (2000 Å), la graphitabilité croît comme le montre en particulier la comparaison des stades 4 ou > 4 (pl. IIa et b), 6 (pl. Vc et d) et 7 (pl. Va et b). Dans les diagrammes DEAS, la modulation 112 se renforce au fur et à mesure qu'augmente le diamètre des pores.

En résumé, après traitement thermique à 2900° C :

- les orientations moléculaires d'étendue comprise entre moins de 50 Å et 200 Å (stades 1, 2, 3) conduisent à des fragments microporeux de taille croissant jusqu'à environ 200 Å, tous turbostratiques,

- les orientations moléculaires supérieures à 200 Å conduisent à des mésopores de plus en plus grands montrant dans leurs diagrammes DEAS, une modulation 112 de plus en plus marquée,

- on atteint, finalement, graduellement le graphite polycristallin lorsque le fragment provient d'une mésophase coalescée (stade 8),

- le mélange en proportions variables de toutes ces zones orientées d'étendues différentes donne des diagrammes de diffraction des rayons X homogènes pour lesquels P varie de façon continue.

6.2.3. Conclusion

Les données rassemblées dans le tableau 12 confirment celles de l'analyse élémentaire. En effet, elles mettent en évidence :

1° - Une vitesse de réaction de plus en plus lente en passant du lignite à la sporopollénine, à la kuckersite et à l'asphalte.

2° - Un effet plus précoce de la réticulation sur la graphitabilité que sur les autres propriétés puisque tous les précurseurs

cessent d'être graphitables à la fin ou même avant la fin du premier stade de l'oxydation (comparer les tableaux 4, p. 34 et 12),

3° - le terme ultime de la réticulation commun à tous les précurseurs est le seul carbone vraiment non graphitable ($P = 0$). Il est issu de l'oxycarbonisé pour lequel $O/C \neq H/C \sim 0,5$.

6.3. Oxydation à 150° C

Les résultats obtenus par la microscopie électronique sont en bon accord avec ceux de l'analyse élémentaire. C'est ainsi que la kuckersite oxydée 2 heures présente des orientations moléculaires de stade 7 comme la kuckersite brute. La kuckersite oxydée 24 heures est hétérogène avec une majorité de zones orientées de stade 3-4.

Elle correspond à la kuckersite oxydée 1 heure à 200° C. Du point de vue de l'analyse élémentaire, les échantillons oxydés à 150° C pendant 2 heures et 24 heures sont respectivement voisins des échantillons bruts et oxydés à 200° C pendant une heure (voir annexe).

D'après le tableau 4 (p. 34) et les conclusions du paragraphe ci-dessus (6.2.3.), le domaine couvert par la réticulation à 150° C est celui du premier stade. L'énergie d'activation E , pour ce stade, n'a pas pu être déduite des courbes des figures 12 (réticulation en fonction du temps, voir p. 36). Par contre, on peut évaluer à partir des données de microscopie électronique, le rapport des constantes de vitesse k_1/k_2 . On obtient la valeur 24, ce qui correspond à E voisine de 25 Kcal mole⁻¹ (voir tableau 5). Cette valeur est proche de celles des stades 2 et 3. Ceci prouve qu'il serait intéressant de développer l'emploi des techniques de fond noir 002 pour les appliquer à l'évaluation des énergies d'activation.

7 - CONCLUSION

L'analyse élémentaire (p. 32 et suivantes) montre qu'on peut considérer un gain d'oxygène comme équivalent à une perte d'hydrogène au cours de l'oxydation. On utilisera donc deux variables pour représenter celle-ci : le rapport atomique oxygène sur hydrogène du



précurseur que nous appellerons autoréticulation potentielle ou plus simplement autoréticulation et la somme du gain d'oxygène $\Delta (O/C)$ et de la perte d'hydrogène $\Delta (H/C)$. Les deux variables ci-dessus seront utilisées indifféremment pour caractériser l'effet de l'oxydation croissante en fonction du temps et de la température qu'on appellera réticulation (celle-ci, en effet, augmente aussi bien (O/H) que $\Delta (O/C) + \Delta (H/C)$). L'autoréticulation décroît dans le sens lignite, sporopollénine, kuckersite, asphalte, mésophase et résines α .

Toutes les propriétés étudiées dans la première partie de ce travail (oxydation des précurseurs) s'améliorent (au sens industriel du terme) lorsque l'autoréticulation ou la réticulation décroissent. D'autre part, leur dégradation par réticulation est systématiquement d'autant plus lente que le précurseur est moins autoréticulé.

1° - Le minimum de viscosité (correspondant à la plastification maximum) s'accroît avec (O/H) du précurseur décroissant, ce qui améliore les propriétés viscoélastiques ; en même temps, leur dégradation par réticulation se ralentit (p. 30).

2° - La perte de poids en fonction de la durée d'oxydation se ralentit et sa valeur maximum décroît lorsqu' (O/H) du précurseur décroît. C'est ainsi qu'elle n'atteint pas encore de palier après 164 heures d'oxydation à 200° C pour l'asphalte et qu'elle est nulle pour la mésophase après la même durée (p. 31).

3° - L'analyse élémentaire (p. 34 et suivantes) montre qu'il existe trois stades de réticulation correspondant tous à des réactions du premier ordre. Ils sont présents pour tous les précurseurs si on fait suffisamment varier la température. Les réactions se ralentissent pour tous les stades lorsque (O/H) du précurseur décroît.

Pour (O/H) du précurseur élevé (cas de la sporopollénine), le premier stade de la réticulation correspond d'abord à une perte presque exclusive d'hydrogène ($\Delta (H/C)_{\max}$ et $\Delta (O/C) \sim 0$). Il se produit ensuite simultanément une perte d'hydrogène et un gain d'oxygène. Enfin, le premier stade correspond à un gain presque exclusif d'oxygène pour (O/H) du précurseur minimum (cas de la mésophase). La réaction est de plus en plus lente et son énergie d'activation de plus en plus

faible lorsque (O/H) décroît. C'est ainsi que le premier stade n'est mis en évidence pour le lignite qu'à $180^{\circ} C$ au lieu de $200^{\circ} C$ pour les autres précurseurs et qu'il est encore seul présent à $200^{\circ} C$ au bout de 164 heures d'oxydation pour la mésophase. Elle a été évaluée à $25 \text{ Kcal mole}^{-1}$ par microscopie électronique pour la kuckersite (voir p. 55), elle n'est pas connue pour les autres précurseurs, mais on sait qu'elle est inférieure pour l'asphalte puisqu'entre 200 et $250^{\circ} C$, les courbes en fonction du temps ne se distinguent pas l'une de l'autre.

A $200^{\circ} C$, le second stade de la réticulation correspond toujours à une perte d'hydrogène associée à un gain d'oxygène. Dans les diagrammes de van Krevelen, les droites qui y correspondent ont une pente décroissante avec (O/H) du précurseur (le précurseur étant, ici, le point où commence le second stade). La vitesse de réaction diminue, ce qui signifie que la durée de ce stade augmente lorsque (O/H) du précurseur décroît. L'énergie d'activation a été mesurée pour tous les précurseurs. Elle décroît avec (O/H) du précurseur de $33 \text{ Kcal mole}^{-1}$ à $28 \text{ Kcal mole}^{-1}$ (du lignite à la kuckersite). Elle est plus basse encore pour l'asphalte mais n'a pas été mesurée puisque les points à $200^{\circ} C$ et $250^{\circ} C$ ne se distinguent pas les uns des autres.

Le troisième stade de la réticulation est une fixation, exclusive et très lente, d'oxygène. Elle est matérialisée dans les diagrammes de van Krevelen par une horizontale. Ce stade se termine asymptotiquement à la composition limite $O/C \neq H/C \sim 0,5$, commune à tous les précurseurs. Nous avons appelé le produit correspondant oxy-carbonisat. Le produit réticulé tend d'autant plus lentement vers celle limite qu'il est moins autoréticulé ((O/H) faible). L'énergie d'activation mesurée pour le lignite, la sporopollénine et la kuckersite donne des valeurs similaires à celles du deuxième stade à l'exception de celle du lignite qui est sensiblement plus faible ($24 \text{ Kcal mole}^{-1}$).

4° - L'analyse des groupes fonctionnels confirme l'existence de l'oxycarbonisat car les compositions $O/C \sim 0,5$ et $H/C \sim 0,5$ correspondent respectivement au maximum de concentration des groupes carboxyles-carbonyles et au départ de tous les groupes CH-aliphatiques.

Cette analyse montre que la réticulation se fait dans la sporopollénine et la kuckersite par des ponts hydrogène tandis qu'elle se fait dans l'asphalte par des ponts oxygène. En effet, au cours de l'oxydation, on a vu (p. 39 et suivantes) que des OH acides donc des

groupes COOH se développent de façon très marquée dans la kuckersite tandis que l'indice I_{C-OR} indicateur des fonctions éther croît fortement dans l'asphalte.

o o
o

Les quatre premiers facteurs sont en très bon accord entre eux puisque tous suggèrent une fixation d'oxygène prédominante dans le premier stade et un ralentissement considérable des réactions lorsque (O/H) du précurseur diminue. Il en résulte un développement progressif du premier stade finalement seul présent pour (O/H) minimum (mésophase). Les évaluations de E, en suggèrent la décroissance de plus de 33 Kcal mole⁻¹ à moins de 28 Kcal mole⁻¹ lorsque (O/H) décroît. De ce fait, la présence de liaisons éther dans l'asphalte et de groupes COOH à partir de la kuckersite peuvent se justifier par la considération des énergies de liaison de ces groupes (Herzfeld et al., 1955). Cette énergie croît des liaisons éther aux groupes COOH. Ainsi les premières sont seules possibles pour les énergies d'activation minimum (asphalte et probablement mésophase), les secondes étant compatibles avec les énergies d'activation plus fortes propres aux autres précurseurs. A titre de comparaison, on rappellera que l'énergie d'activation de la carbonisation a été évaluée à 50-70 Kcal mole⁻¹ (Fitzer et al., 1979). Le mécanisme de l'oxydation des précurseurs se précise encore par l'étude de l'aptitude à la graphitisation (p. 42 et suivantes).

o o
o

L'aptitude à la graphitisation a été considérée comme étant la valeur de P_{max} après traitement thermique à 2900° C (rappelons que P est la probabilité de trouver dans l'échantillon une paire de couches aromatiques dans l'ordre du graphite, on l'évalue par diffraction des rayons X). La droite $P_{max} = 0,3 \log (H/O)$ passe par l'origine, ce qui

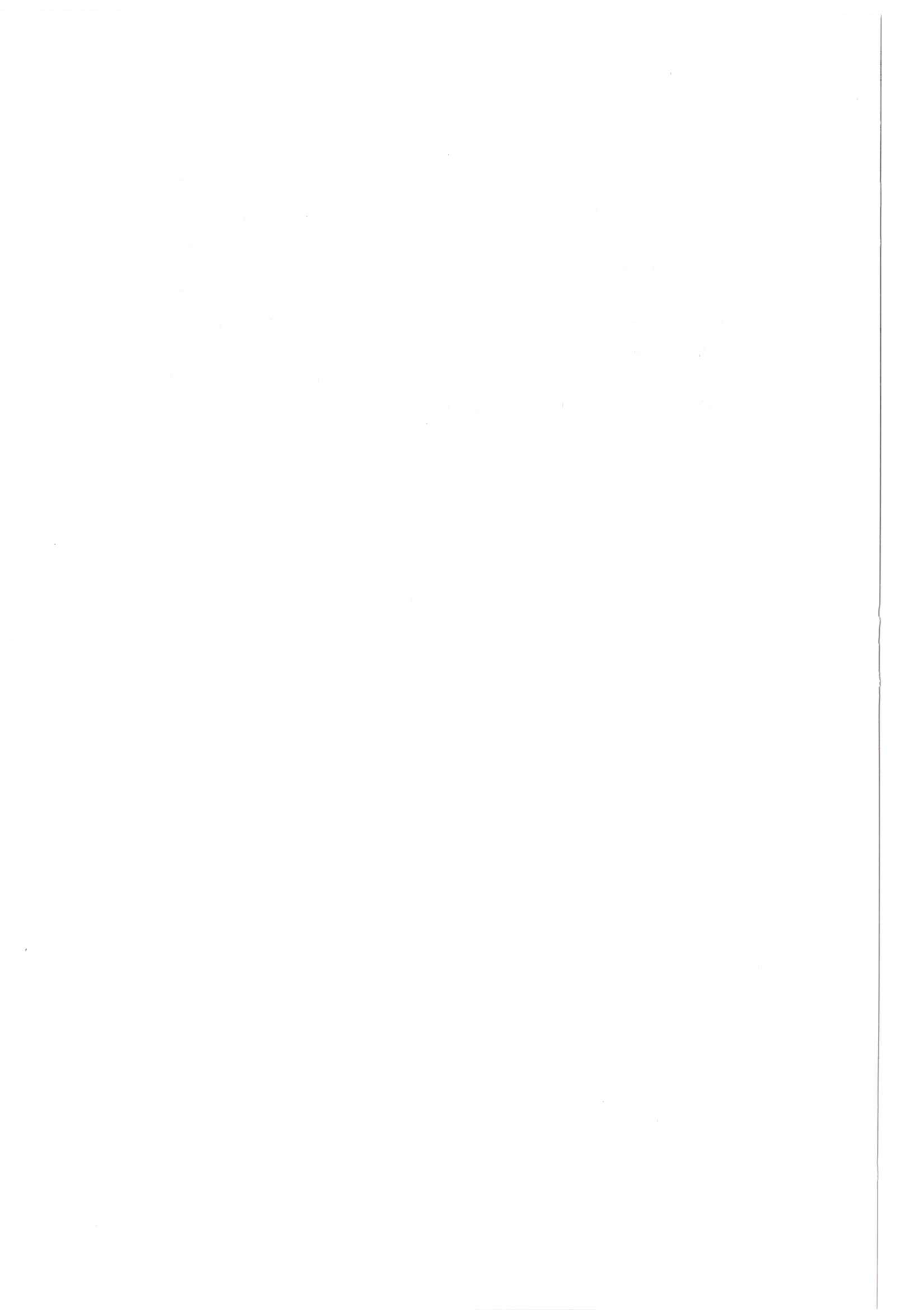


met à nouveau en évidence l'existence de l'oxycarbonisat de composition $(O/C) \neq (H/C)$, seul produit pour lequel P_{max} est nulle.

L'aptitude à la graphitisation a également été considérée comme déterminée d'avance par l'étendue de l'orientation moléculaire qui s'établit au début de la carbonisation (un peu avant la fin du départ des hydrocarbures). On a trouvé que P_{max} est fonction linéaire croissante du logarithme de l'étendue de l'orientation moléculaire. Cette relation est expliquée par les résultats de la microscopie électronique. En effet, l'étendue orientée à 1000° C, correspond à la paroi d'un pore irrégulier. Lorsque la température atteint 2900° C, l'épaisseur des parois a beaucoup diminué mais leur diamètre est resté celui de l'orientation moléculaire initiale. Les pores sont seulement devenus polyédriques (raidissement des couches aromatiques). Le diamètre L_{max} des couches aromatiques d'un cristallite est donc prédéterminé par le diamètre de l'orientation moléculaire initiale. De ce fait, la graphitabilité maximum est limitée par le rayon de courbure des pores à 1000° C donc par la taille de leur paroi à 2900° C. Les matériaux ne peuvent matériellement pas cristalliser ($P_{max} \sim 0$) lorsqu'ils sont microporeux (étendue de l'orientation moléculaire $< 200 \text{ \AA}$). Ils graphitent partiellement ($P < 0,35$) lorsqu'ils sont mésoporeux (étendue de l'orientation moléculaire $\approx 200 \text{ \AA}$). Ils graphitent presque entièrement ($P_{max} \sim 0,8$) lorsqu'ils sont macroporeux (mésophase coalescée). Il faut rappeler que c'est le mélange en proportions variables des différentes étendues orientées qui donne l'apparence d'une variation continue à P_{max} .

P_{max} étant à la fois fonction linéaire de $\log (H/O)$ et du logarithme de l'étendue de l'orientation moléculaire, il en résulte que l'étendue de l'orientation moléculaire est fonction linéairement décroissante de (O/H) du produit. Elle est nulle pour l'oxycarbonisat. On voit que la notion de précurseur peut être élargie car on peut entendre à présent par là, le produit quel qu'il soit avant traitement thermique qu'il soit le produit brut ou réticulé à différents stades. On verra dans la deuxième partie de ce travail que les pyrolysats des différents produits initiaux pourront eux-mêmes être considérés comme des précurseurs caractérisés par leur rapport (O/H) . Le paramètre (O/H) devient alors indifféremment le degré d'autoréticulation du produit brut ou le degré de réticulation acquis par oxydation ou pyrolyse.

Enfin, l'aptitude à la graphitisation considérée comme mesurée par P_{\max} ou par l'étendue de l'orientation moléculaire décroît avec (O/H) . Elle décroît d'autant plus lentement que (O/H) est plus faible. On retrouve ainsi les conclusions générales établies au début de ce paragraphe (italiques). Il faut seulement noter que l'aptitude à la graphitisation est le paramètre le plus sensible à la réticulation car tous les produits étudiés tendent asymptotiquement vers une graphitisation nulle à la fin ou même avant la fin du premier stade (voir p. 54). Rappelons toutefois que la graphitisation nulle n'est atteinte que pour l'oxycarbonisat ($O/C \neq H/C \sim 0,5$).



DEUXIEME PARTIE

OXYDATION DES PRECURSEURS PREALABLEMENT PYROLYSES



1 - INTRODUCTION

Dans la première partie de ce travail, on a vu que l'oxydation des différents précurseurs conduisait à un déplacement de leur point représentatif dans le diagramme de van Krevelen (fig. 11, p. 35). Après un premier stade correspondant soit à une fixation majoritaire d'oxygène (asphalte, mésophase), soit essentiellement à une perte d'hydrogène (lignite, sporopollénine), chaque précurseur perd de l'hydrogène et fixe de l'oxygène suivant des pentes variables dans le diagramme de van Krevelen. Les données de la figure 11 sont complétées dans la figure 20 pour les charbons.

Lorsqu'on pyrolyse les différents précurseurs, des travaux précédents ont montré que ceux-ci suivent un chemin de carbonisation bien défini dans le diagramme de van Krevelen (Boulmier et al., 1975 ; Boulmier, 1976 ; Oberlin et al., 1980a). Dans l'ensemble, ce chemin revient à faire d'abord perdre au matériau essentiellement de l'oxygène puis de l'hydrogène tout en l'enrichissant en carbone. La carbonisation progressive peut être suivie par l'analyse thermique différentielle mettant en évidence les quantités de chaleur produites ou absorbées par les différentes transformations des échantillons (voir p. 10 et fig. 2). Les thermogrammes ainsi obtenus constituent des repères précieux pour les différentes phases par lesquelles passent les carbonisats : plastification, fluidité maximale, orientation moléculaire, resolidification. Chaque étape importante fournit alors un échantillon nouveau caractérisé par sa composition élémentaire donc son rapport (O/H) et qui peut servir de précurseur afin d'être réticulé.

Nous avons sélectionné deux des produits initialement étudiés dans le présent travail (la sporopollénine et la kuckersite) pour les pyrolyser à différents stades en suivant nos normes habituelles de chauffe à $4^{\circ}/mn$ (voir p. 9) puis les réticuler à $200^{\circ} C$ pendant des temps croissants. C'est cette étude qui fera l'objet de la seconde partie de ce travail.

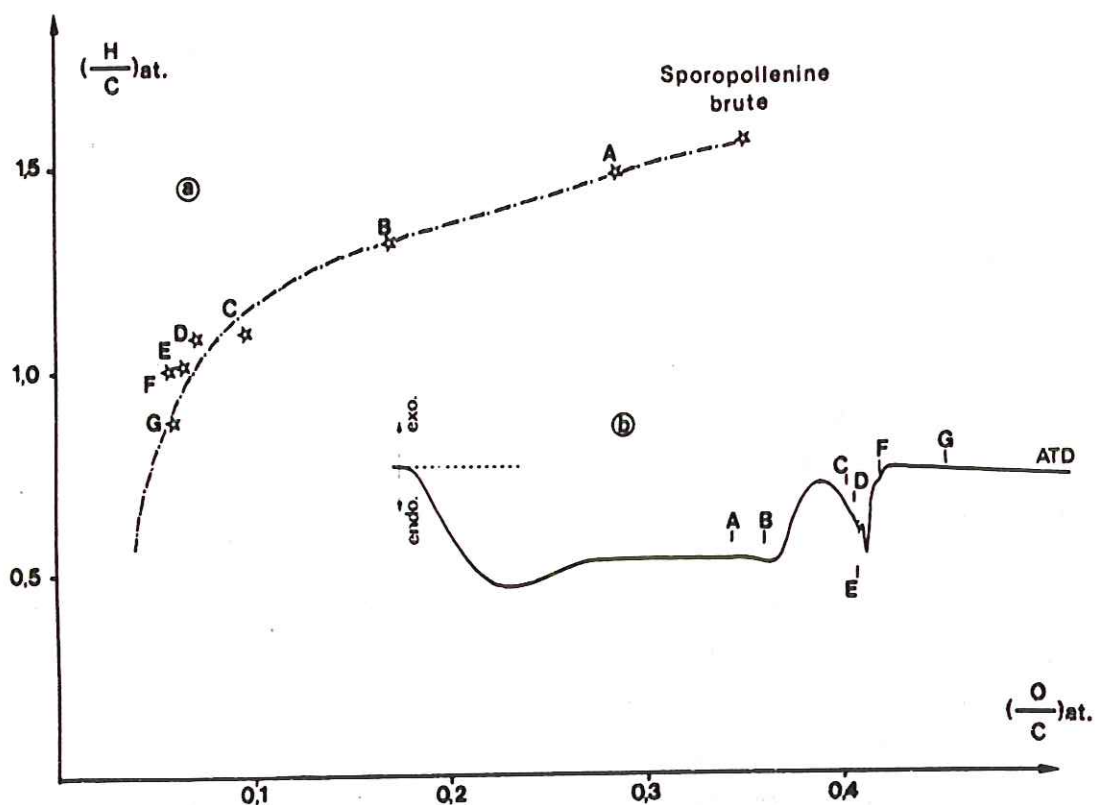


FIGURE 27a - Chemin de pyrolyse de la sporopollénine. Les points A, B, C, etc... représentent les différents pyrolysats étudiés qui sont également repérés sur la courbe d'A.T.D. de la figure 27b.

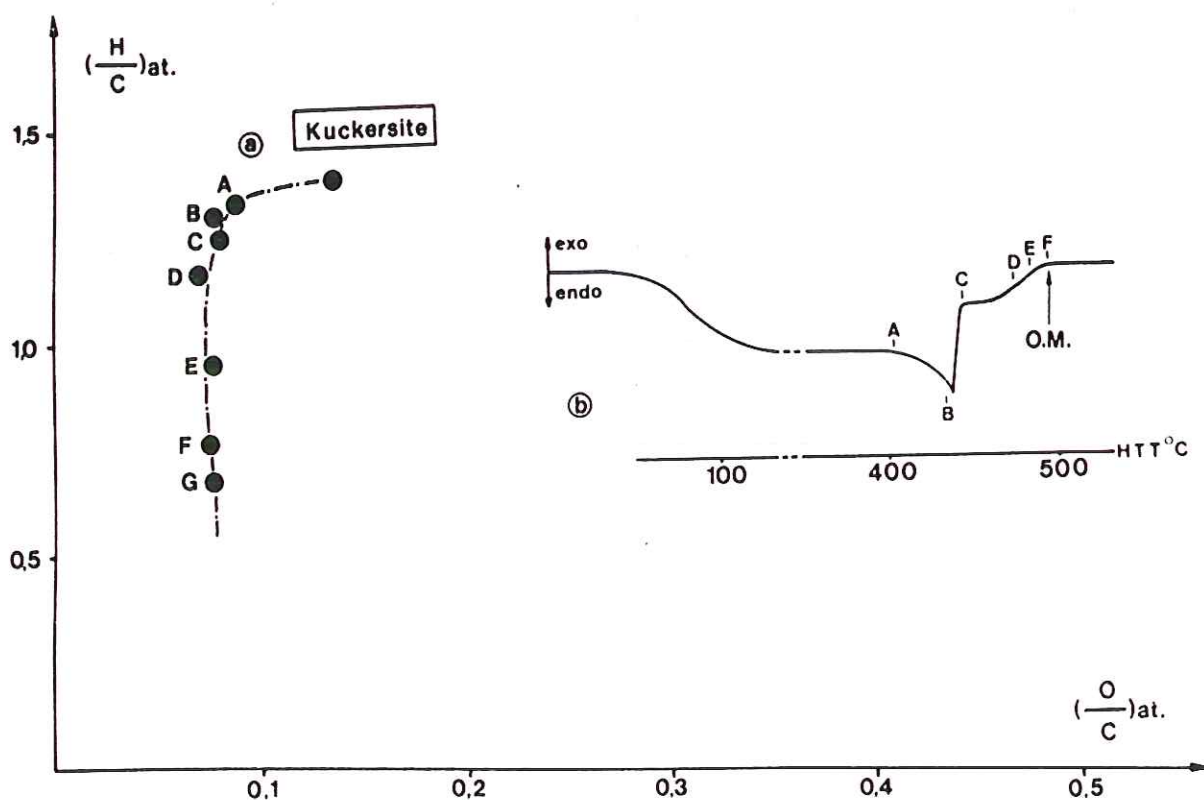


FIGURE 28a - Chemin de pyrolyse de la kuckersite. De la même manière, A, B, C, etc... sont les points représentatifs des pyrolysats étudiés et sont repérés sur la courbe d'A.T.D. de la figure 28b.

2 - ANALYSES ELEMENTAIRES ET THERMOGRAMMES DES PYROLYSATS

La figure 27a correspond au diagramme de van Krevelen de la sporopollénine pyrolysée, la figure 28a à celui de la kuckersite (les valeurs numériques sont rassemblées en annexe). Dans les figures 27b et 28b, sont représentées les thermogrammes correspondants. Les matériaux pyrolysés à $4^{\circ}\text{C mn}^{-1}$ ont été trempés par tirage rapide du creuset hors du four en le maintenant sous courant d'azote. Les courbes d'analyse thermique des deux produits sont assez voisines. Un premier endotherme correspond au départ d'eau et de CO_2 . On ne l'a pas reproduit sur les figures 27b et 28b. Le second endotherme correspond au départ des goudrons et se termine au palier de resolidification (formation du semi-coke).

Pour la sporopollénine (fig. 27b), on a pu relier de façon assez précise la morphologie des spores, les changements texturaux et structuraux avec les accidents des thermogrammes (Villey, 1979). Dans les échantillons A, B, C et D, les spores sont encore reconnaissables par leur forme et leur ornementation. La plastification coïncide avec l'épaulement du pic endothermique (échantillon E) tandis que le maximum de fluidité se produit exactement au pic endothermique au moment où des bulles commencent à être visibles à la surface de l'échantillon. Au delà de ce point, le dégazage s'accélère et atteint son maximum de violence en E au niveau de l'épaulement de la courbe. Il est terminé en G à la fin de l'endotherme (retour à la ligne de base). L'orientation moléculaire apparaît entre F et G (à 450°C) tout de suite après le maximum de vitesse de départ des hydrocarbures et juste avant le minimum de perte de poids (voir fig. 2, p. 10). Aucun phénomène thermique ne semble accompagner ce changement de texture.

Pour la kuckersite (fig. 28b), le thermogramme montre également le maximum de fluidité situé au-delà de B, le maximum de dégazage en C et l'apparition de l'orientation moléculaire en F.

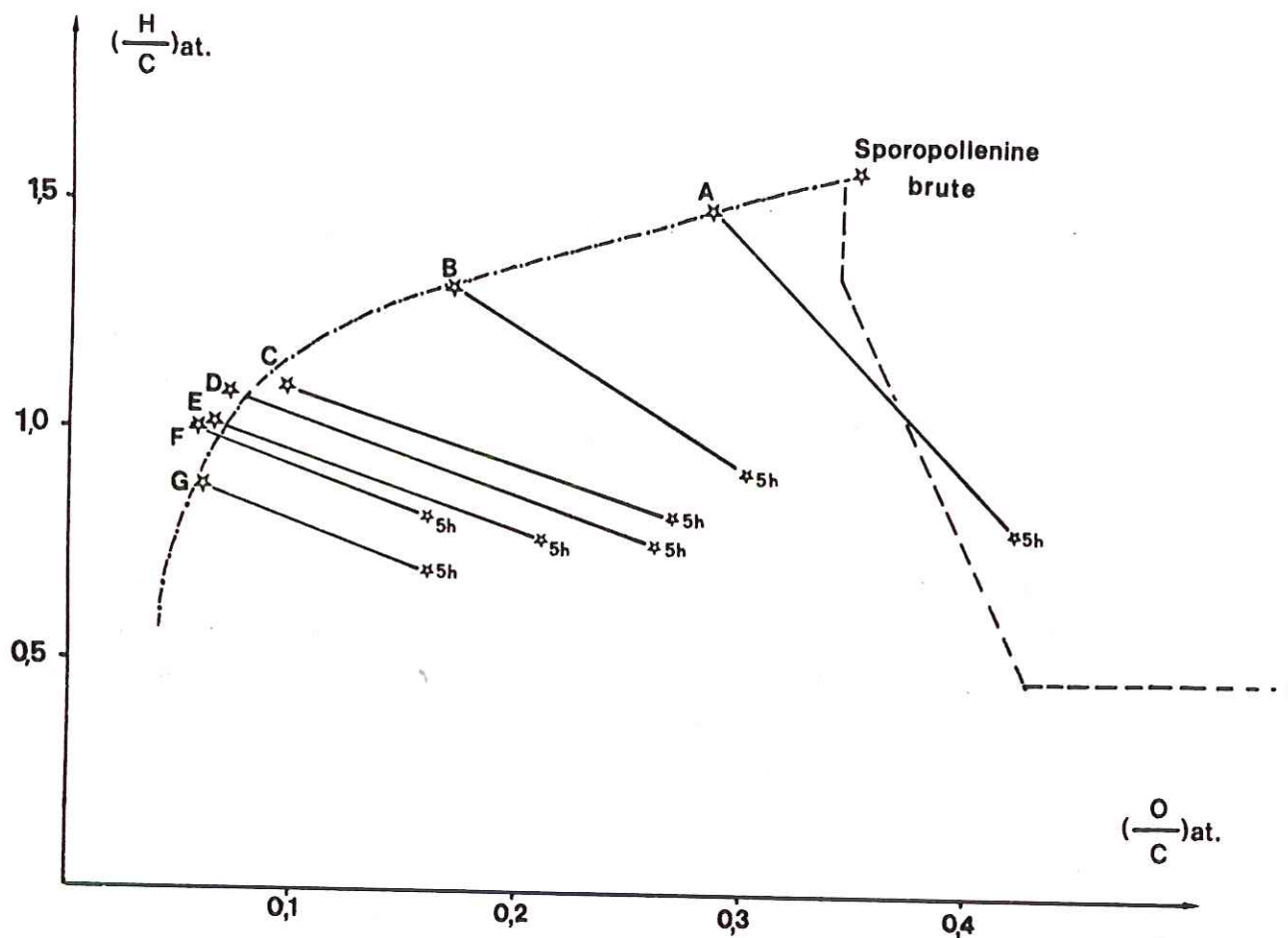


FIGURE 29 - Chemins d'oxydation des différents pyrolysats de la sporopollénine. En encart, rappel du chemin d'oxydation des charbons.

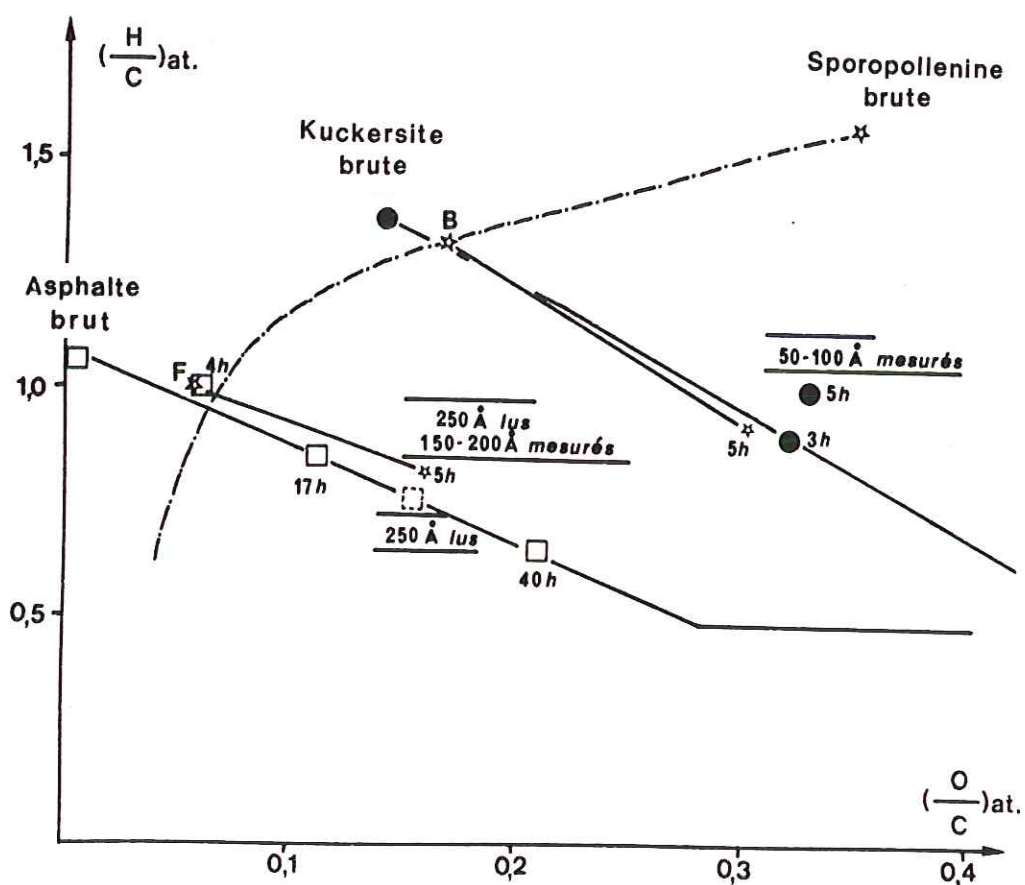


FIGURE 31 - Diagramme de Van Krevelen montrant l'analogie des chemins d'oxydation de pyrolysats de la sporopollénine avec ceux de la kuckersite et de l'asphalte.

3 - RETICULATION A 200° C DES DIFFERENTS PYROLYSATS

3.1. Analyse élémentaire

3.1.1. Sporopollénine

La figure 29 représente les chemins de réticulation de la sporopollénine brute et de ses différents pyrolysats reportés sur un diagramme de van Krevelen. Le trajet de réticulation de la sporopollénine brute apparaît en tireté. On l'a décomposé en trois parties correspondant aux trois stades de l'oxydation. Ceci, joint aux imprécisions de l'analyse, explique pourquoi le chemin en pointillé recoupe celui du pyrolysats A. En effet, les stades n'ont pas été différenciés pour les pyrolysats car on a admis que, très vite, le changement de pente du stade 1 au stade 2 devient invisible sur le diagramme de van Krevelen et que les droites tracées en trait plein représentent le stade 2 au moins à partir de B.

En ne tenant pas compte de cette anomalie apparente, on voit que la pente des droites de réticulation décroît lorsque la carbonisation progresse, c'est-à-dire de A vers G ainsi que le montre le tableau 13, colonne 2. Si on mesure la vitesse de réticulation par la valeur de $\Delta (O/C) + \Delta (H/C)$ au bout de 5 heures (colonne 3 du tableau 13), on voit que celle-ci décroît lorsque la carbonisation progresse pour atteindre un minimum de palier immédiatement après le maximum de fluidité du pyrolysats (double barre dans le tableau 13). C'est ainsi que F et G, situés après le maximum, correspondent à ce palier. Nous avons également rappelé dans le tableau 13, les pentes et les vitesses (en $\Delta (O/C) + \Delta (H/C)$) de l'asphalte et de la méso-phase.

En superposant la figure 29 aux figures 9a, b, c, d ou à la figure 11, ainsi qu'en comparant les pentes données dans le tableau 13, on voit qu'il est possible de superposer les droites de réticulation de certains pyrolysats à celles de certains précurseurs. C'est ainsi qu'un pyrolysats intermédiaire entre B et C et plus proche de B suit la droite de stade 2 de la kuckersite réticulée. Le point de départ équivalent au pyrolysats est une kuckersite réticulée moins d'une demi-heure (fig. 31). De même, le chemin de pyrolyse se superpose à celui de l'asphalte. Le produit F a la composition de l'asphalte

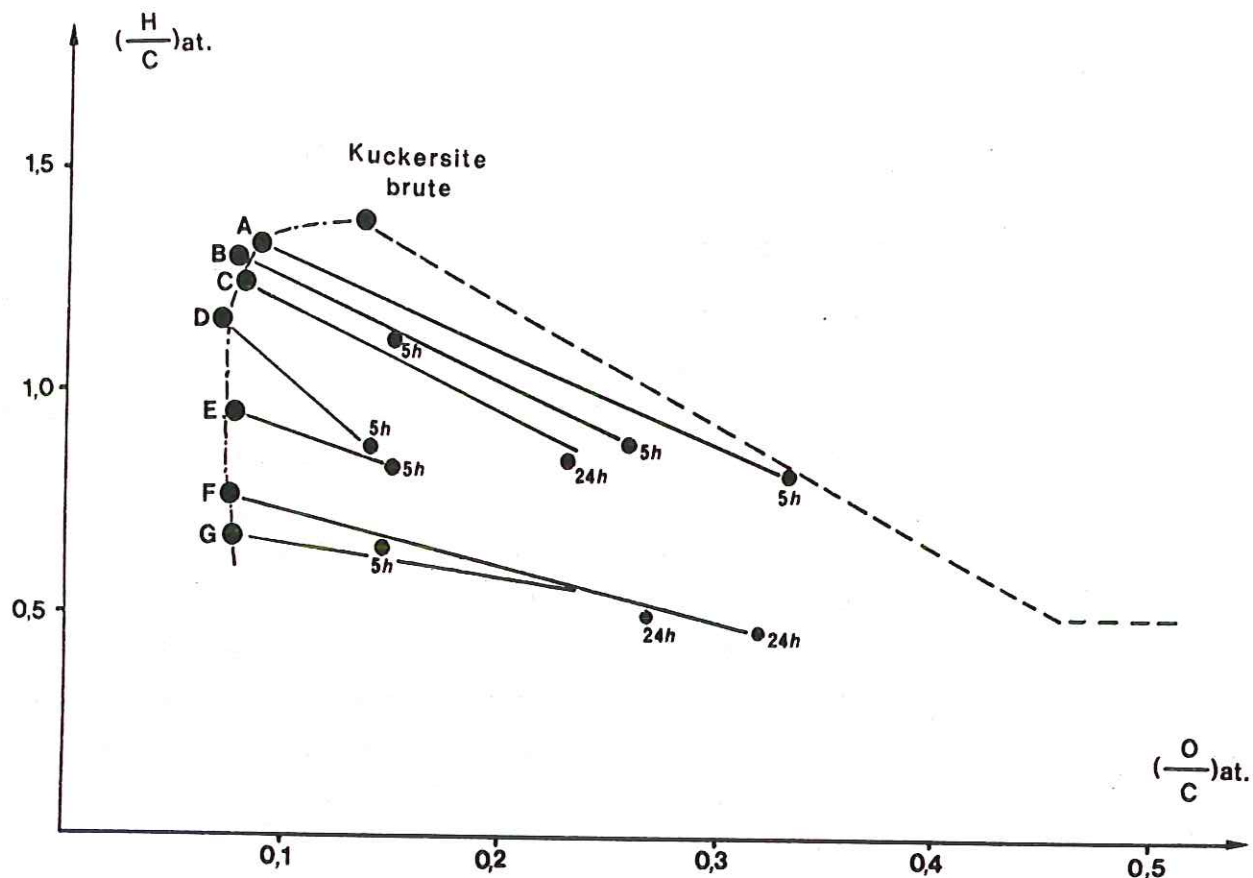


FIGURE 30 - Chemins d'oxydation des pyrolysats de la kuckersite.
En encart, rappel du chemin d'oxydation des charbons.

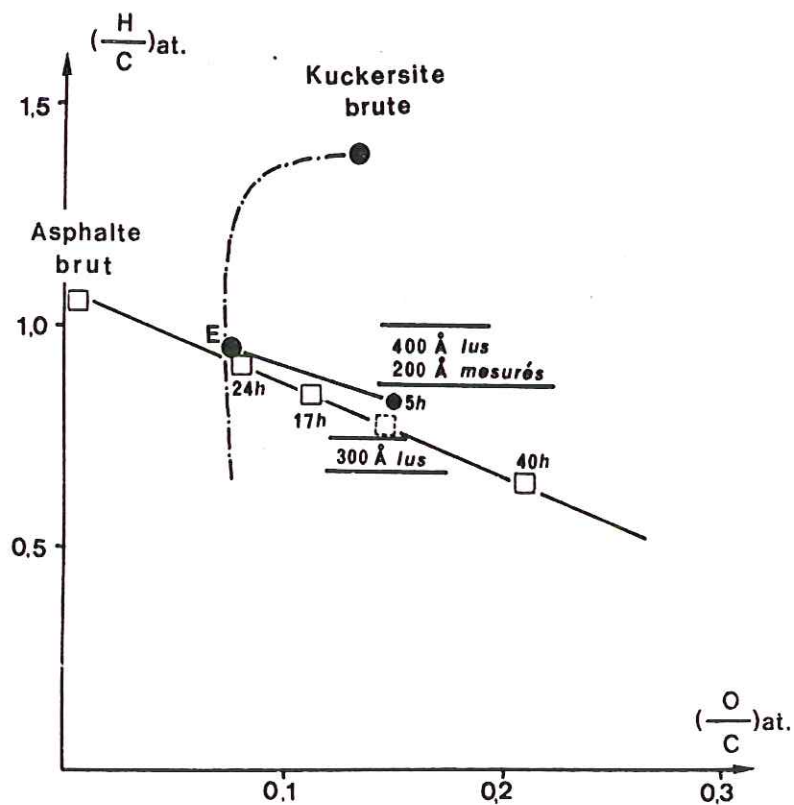


FIGURE 32 - Diagramme de van Krevelen montrant l'analogie
des chemins d'oxydation du pyrolysat E et de
l'asphalte.

réticulé 4 heures. On remarquera que l'orientation moléculaire apparaît après F et qu'à ce moment, la pente de la droite de réticulation de G est à peu près celle de la mésophase. Cependant, il faut remarquer que si les droites de réticulation des pyrolysats B et F se superposent exactement à celle de certains précurseurs, une fois l'orientation moléculaire produite, la droite de réticulation du pyrolysat est seulement parallèle à celle de la mésophase mais non superposable sans changer d'origine.

3.1.2. Kuckersite

La figure 30 représente le diagramme de la kuckersite brute réticulée et des ses différents pyrolysats réticulés 5 heures. De même que pour la sporopollénine, nous avons reproduit en tireté le chemin de réticulation de la kuckersite brute et en traits pleins, les chemins des différents pyrolysats. Ici également, nous avons assimilé ces droites au stade 2 de l'oxydation.

La pente des droites, de même que la vitesse de réticulation décroît de A vers G, c'est-à-dire lorsque la carbonisation progresse (tableau 13). Le palier de vitesse minimum se place comme pour la sporopollénine immédiatement après le maximum de fluidité du pyrolysat (double barre dans le tableau 13 entre B et C) et bien avant l'apparition de l'orientation moléculaire (en F).

En superposant la figure 30 aux figures 9 a, b, c, d ou à la figure 11 et en comparant entre elles les pentes données dans le tableau 13, on voit (fig. 32) que le chemin du pyrolysat E se superpose exactement à la droite de l'asphalte réticulé. E correspond à l'asphalte réticulé 24 heures. De même que pour la sporopollénine, la droite de réticulation de F où l'orientation moléculaire est apparue (ou une droite située entre F et G) se trouve parallèle mais non superposable à celle de la mésophase réticulée.

3.1.3. Comparaison avec les charbons

On a reproduit au-dessus des figures 29 et 30, la figure 20 qui rassemble les données de la réticulation pour les charbons bruts

Echantillons réticulés	Pentes de la droite d'oxydation	$\Delta \left(\frac{H}{C}\right) + \Delta \left(\frac{O}{C}\right)$ après 5 h
Sporo brute	9,8	0,66
Pyrolysat A	4,67	0,84
" B	3,08	0,75
" C	1,65	0,43
" D	1,58	0,51
" E	1,80	0,39
Pyrolysat F	2,00	0,29
" G	1,80	0,29 + 0.M.
Kuckersite brute	2,75	0,56
Pyrolysat A	2	0,74
" B	2	0,59
Pyrolysat C	2	0,20
" D	-	-
" E	1,9	0,20
" F	1,67	0,19 + 0.M.
" G	0,88	0,14
Asphalte brut	1,95	0,34
Mésophase	1,41	après 2 h de réticulation 0,14
Charbons [La Houve (1)	2,53	-
Rang moyen (2)	1,73	-
Rang élevé (2)	1,55	-
Vendin (1)	1,29	-
Anthracite (2)	0,95	-

TABLEAU 13 - Pentes des chemins de réticulation des précurseurs et de leurs pyrolysats et vitesses de réticulation exprimée en $\Delta \left(\frac{H}{C}\right) + \Delta \left(\frac{O}{C}\right)$ après 5 heures à 200° C. La double barre indique le maximum de fluidité. L'orientation moléculaire est indiquée par 0.M.

en fonction de leur position sur le chemin de houillification. On a également reproduit dans le tableau 13, les pentes correspondant au deuxième stade de l'oxydation. Ici encore, on peut superposer la figure 20 aux figures 9 ou 11. On trouve alors que La Houve se place sur une droite de réticulation à peu près parallèle à celle de la kuckersite. Pour se trouver sur une droite parallèle à l'asphalte, il faut un charbon intermédiaire entre La Houve et les charbons de rang moyen. Cependant, contrairement à la sporopollénine et à la kuckersite, les droites ne sont que parallèles mais pas superposables. Ce sont seulement les anthracites (ou plus exactement l'anthracite de Vendin) dont le chemin est à peu près superposable à celui de la mésophase.

3.1.4. Conclusion

1° - La pente de la droite de réticulation d'un pyrolysat décroît ainsi que la vitesse de la réticulation lorsque la carbonisation progresse. La vitesse est minimum et reste en palier immédiatement après le maximum de fluidité du précurseur pyrolysé.

2° - L'extrapolation des droites de réticulation de tous les pyrolysats étudiés montre que celles-ci convergent vers l'oxycarbonisat $(O/C) \# (H/C) \sim 0,5$ déjà mis en évidence pour les précurseurs pyrolysés (fig. 11, point 0).

3° - Lorsqu'un pyrolysat a atteint le stade de l'orientation moléculaire, sa droite de réticulation sera parallèle (mais non confondue) à celle de la mésophase.

4° - Lorsque deux produits appartiennent à une même famille, c'est-à-dire admettent un oxycarbonisat commun, il suffit d'amener la composition élémentaire de l'un, à coïncider avec celle de l'autre pour qu'ils suivent tous deux la même droite d'oxydation et deviennent interchangeables vis à vis de la réticulation et de la graphitisation. Un produit quelconque peut alors toujours être considéré comme un précurseur uniquement caractérisé par son rapport (O/H) .

5° - Inversement, lorsque deux produits différents ont des droites de réticulation parallèles mais non superposables, ils ne tendent probablement pas vers le même oxycarbonisat.

Echantillons	Etendue des orientations moléculaires à 1000° C	(O/H)
Sporo. brute	4 ou > 4 (250 Å)	0,22
Sporo. réticulée 1 h	3-4 (150-200 Å)	0,24
" " 2 h	2 (50-100 Å)	-
" " 5 h	1 (< 50 Å)	0,42
Pyrolysat A réticulé 5 h	1 (< 50 Å)	0,54
" B " "	" "	0,49
" C " "	" "	0,32
" D " "	" "	0,34
" E " "	" "	0,27
Pyrolysat F réticulé 5 h	3-4 (150-200 Å)	0,20
O.M. " → G " "	4 ou > 4 (250 Å)	0,23
Kuck. brute	7 ou > 7 (2000 Å)	0,10
Kuck. réticulée 3 h	1-2 (50-100 Å)	-
" " 5 h	1 (< 50 Å)	0,33
" " 164 h	1 (< 50 Å)	0,98
Pyrolysat A réticulé 5 h	1-2 (50-100 Å)	0,40
" B " "	1 (< 50 Å)	0,29
Pyrolysat C réticulé 5 h	2 (50-100 Å)	0,13
" D " "	4 (200 Å) & 1-2 (50-100 Å)	0,16
" E " "	4 (200 Å) & 3 (100-150 Å)	0,18
O.M. " → F " "	7 ou > 7 (2000 Å)	0,22
" G " "	" " " "	0,32
Asphalte brut	Mésophase coalescée	0,004
Asph. réticulé 1 h	" "	0,028
" " 2 h	<u>mésoph.</u> 7 ou > 7 (2000 Å)	-
" " 4 h	5 (250-300 Å)	
" " 17 h	2 (50-100 Å) > 7 (2000 Å)	0,060
" " 164 h	5-6 (~ 300 Å)	
	1-2 (50-100 Å) 7 (2000 Å)	0,13
	2 (50-100 Å) (>7) (2000 Å)	0,75
	(4) (200 Å)	

- TABLEAU 14 - Taille des orientations moléculaires et rapport O/H des précurseurs et des pyrolysats réticulés. La double barre indique le maximum de fluidité et O.M., l'apparition de l'orientation moléculaire.
Rét. : réticulé à 200° C.

C'est ainsi que les charbons tendent vers un oxycarbonisat ($O/C \sim 0,35$, $H/C \sim 0,25$) différent de celui des précurseurs étudiés dans le présent travail. Cet oxycarbonisat pourrait être celui vers lequel tend aussi la mésophase dont la droite de réticulation confondue est avec celle de l'anhracite de Vendin.

3.2. Microscopie et diffraction électroniques

Les pyrolysats réticulés 5 heures à $200^{\circ}C$ ont ensuite été carbonisés à $1000^{\circ}C$ et étudiés en fond noir 002. On a rassemblé dans le tableau 14, l'étendue de l'orientation moléculaire et indiqué les valeurs du rapport (O/H) de chacun de ces produits avant traitement thermique. On y a rappelé également certaines valeurs du tableau 12.

3.2.1. Sporopollénine

Pour la sporopollénine, on voit que 5 heures d'oxydation conduit à des étendues orientées de stade 1 ($< 50 \text{ \AA}$) jusqu'au pyrolysat E inclus. Au contraire, le pyrolysat F, après ce même temps montre une étendue orientée homogène plus grande intermédiaire entre les stades 3 et 4, soit $150-200 \text{ \AA}$. Enfin pour G où l'orientation moléculaire préexiste avant la réticulation, on retrouve l'étendue orientée initiale, soit un stade 4 ou > 4 (250 \AA). Rien n'a été modifié dans l'orientation moléculaire bien que de l'oxygène se soit fixé. On retrouve le comportement de la mésophase.

On a vu sur la figure 31 et le tableau 14 qu'au cours de l'oxydation, le pyrolysat B se déplaçait sur la droite de réticulation de la kuckersite. En partant de B identique à la kuckersite réticulée moins d'une heure, on obtient au bout de 5 heures un produit de rapport (O/H) = 0,49. Cette valeur est proche du rapport (O/H) de la kuckersite réticulée entre 3 et 5 heures. Sachant que l'étendue de l'orientation moléculaire est linéairement proportionnelle à (O/H) (fig. 26, p. 52), on peut lire sur cette courbe, l'étendue de l'orientation moléculaire pour n'importe quelle valeur de (O/H). Ici par exemple, (O/H) = 0,49 correspond à une étendue de moins de 50 \AA . Ceci correspond à la fois à l'expérience sur le pyrolysat B et deux mesures effectuées sur la kuckersite réticulée 3 et 5 heures (fig. 31)



où l'on trouve des valeurs de 50 à 100 Å.

Le pyrolysat F se déplace sur la droite de réticulation de l'asphalte pour aboutir après 5 heures d'oxydation au rapport $(O/H) = 0,20$ dont on a vu qu'il correspondait à une étendue orientée de 150-200 Å (tableau 14). En lisant sur la courbe de la figure 26, on trouve une étendue de 250 Å. On voit aussi sur la figure 31 que ce point se trouve entre l'asphalte réticulé 17 heures et 30 heures. La comparaison directe entre le pyrolysat F réticulé et le point homologue de l'asphalte dont nous ne disposons pas n'est donc pas possible. On peut simplement en lire les coordonnées sur la figure 31 (carré pointillé), ce qui conduit à $(H/C) = 0,75$ et $(O/C) = 0,155$, soit $(O/H) = 0,21$. En lisant sur la courbe de la figure 26, on retrouve bien 250 Å pour l'étendue de l'orientation moléculaire. Les données fournies par la microscopie électronique pour la sporopollénine confirment donc à la fois, la validité de la droite de la figure 26 et l'identité des produits ayant même chemin de réticulation (voir paragraphes précédents).

3.2.2. Kuckersite

Les mêmes résultats sont obtenus avec la kuckersite. Après 5 heures d'oxydation, la kuckersite tombe à une étendue de moins de 50 Å (phase majoritaire) après le même temps, les pyrolysats A et B (tableau 14) ne tombent déjà plus qu'à 50-100 Å (équivalent à 3 heures d'oxydation seulement pour la kuckersite brute). Les pyrolysats C, D, E se rapprochent de plus en plus de la kuckersite brute non oxydée qu'ils atteignent en F où l'orientation moléculaire préexiste. Les résultats sont les mêmes que pour la sporopollénine mais plus nets car la gamme de l'étendue orientée possible est plus grande.

Comme dans le cas de la sporopollénine, le pyrolysat E suit la droite de réticulation de l'asphalte. En 5 heures, il aboutit à $(O/H) = 0,18$ correspondant à une étendue orientée de 150-200 Å (tableau 14). En lisant sur la courbe de la figure 26, on trouve une étendue de moins de 400 Å. En lisant sur la figure 32, les coordonnées du carré pointillé de l'asphalte le plus proche du pyrolysat réticulé on trouve $(O/H) = 0,19$. En reportant cette valeur dans la figure 26, on obtient une étendue orientée de 300 Å. Là encore, les concordances

sont assez bonnes entre les trois valeurs.

3.2.3. Conclusion

1° - Lorsque la carbonisation d'un précurseur progresse, les pyrolysats oxydés pendant une même durée puis chauffés à 1000° C présentent des orientations moléculaires de plus en plus étendues. Elles rejoignent l'étendue orientée propre au précurseur non oxydé lorsque celle-ci préexiste dans le pyrolysats initial. Dans ce dernier cas et lorsqu'on poursuit la pyrolyse au-delà de ce stade, l'oxydation provoque seulement une lente fixation d'oxygène et le produit suit une droite parallèle à celle de la mésophase. L'étendue orientée demeure celle du précurseur non oxydé après traitement à 1000° C.

2° - Lorsque la carbonisation progresse, les réactions de réticulation se ralentissent. Elles atteignent une vitesse minimum constante après l'étape du maximum de fluidité du matériau.

3° - La pyrolyse, en déplaçant le précurseur sur son chemin de carbonisation, le rapproche en même temps d'autres matériaux réticulés. Lorsque deux produits atteignent la même composition élémentaire, ils suivent le même chemin de réticulation, acquièrent la même étendue d'orientation moléculaire et se comportent de façon identique. En particulier, leurs points représentatifs coïncident sur la droite $O.M. = f(H/O)$ (fig. 26).

TROISIEME PARTIE

PHASES CARBONEES PARTICULIERES

1 - DIFFRACTION DES RAYONS X

On a vu dans le tableau 11 (p. 49) qu'il était impossible de mesurer la distance \bar{d}_{002} de l'asphalte réticulé après traitement thermique à 2900° C à cause de la présence de raies fines quasiment superposées à la raie 002 normale du produit. Ces raies sont décelées dès 1500° C dans tous les produits réticulés et correspondent initialement à une distance de 3,43 Å. Leur intensité paraît maximum pour la réticulation maximum correspondant à 164 heures pour l'asphalte (pl. VIIIa). Pour l'asphalte réticulé 164 heures, la position de la raie à 3,43 Å demeure constante jusqu'entre 2200 et 2400° C puis une nouvelle raie aussi intense et aussi fine remplace soudainement la précédente. Sa distance réticulaire n'est plus que de 3,36₅ (pl. VIIIb). Selon la durée de la réticulation, on observe soit le même phénomène, c'est-à-dire un soudain déplacement de la raie fine de 3,43 à 3,36₅ Å entre 2200 et 2500° C, soit la coexistence des deux raies au dessus de 2500° C (pl. VIIIc). Ces mêmes raies aux mêmes emplacements apparaissent successivement ou coexistent, pour tous les précurseurs réticulés. Le tableau 15 rassemble toutes les données relatives à ces raies pour la sporopollénine, la kuckersite et l'asphalte (premières lignes).

La présence de ces raies superposées à la raie large et floue du carbone de basse température ou d'un carbone non graphitable n'empêche pas d'évaluer \bar{d}_{002} . Par contre, lorsque 002 d'un carbone graphitable s'affine et se déplace pour tendre vers 3,35₄ du graphite, il est très rapidement impossible de la distinguer de la raie parasite. Ceci explique l'absence de mesure de \bar{d}_{002} pour l'asphalte dans le tableau 11.

L'existence de réflexions supplémentaires est connue depuis longtemps dans les carbones non graphitables issus de précurseurs très riches en oxygène comme le coke de saccharose (Franklin, 1951b). Elles ont été considérées comme le produit systématique du traitement haute température des carbones non graphitables. Ce type de carbone a même été caractérisé par Franklin (1951b) comme graphitant en deux ou trois phases selon qu'y apparaissait une ou deux raies supplémentaires. En effet, dans certains carbones durs, il se forme soudainement (vers 2000° C) une petite quantité de phase très graphitée (quelques pour cents) qui demeure constante jusqu'à 3000° C (graphitisation en deux phases). On observe sur les diagrammes de diffraction des

ECHANTILLONS	1500° C		2000° C		2400° C		2900° C	
	3,43 Å	3,36 Å	3,43 Å	3,36 Å	3,43 Å	3,36 Å	3,43 Å	3,36 Å
Sporopollénine brute	-	-	-	-	-	-	-	-
Sporo. réticulée 2 h	0	0	0	0	0	0	-	+ I
Kuckersite brute	-	-	0	0	0	0	-	-
Kuck. réticulée 2 h	0	0	0	0	0	0	+ f	+ f
Kuck. réticulée 3 h	+ I	+ f	+ I	+ f	+ f	+ I	+ f	+ I
Asphalte brut	-	-	-	-	-	-	-	-
Asph. réticulé 2 h	+ f	-	+ f	-	-	-	+ f	+ f
Asph. réticulé 17 h	+ f	-	+ f	-	-	-	+ f	+ f
Asph. réticulé 164 h	+ I	-	+ I	-	-	+ I	-	+ I
Cokes de saccharose	0	0	+ I	+ f	+ f	+ I	+ f	+ I

TABLEAU 15 - Récapitulatif des raies à 3,43 Å et 3,36 Å, des matériaux bruts et réticulés au cours de la graphitisation.

Légende : 0 . non étudié
 - . non observée
 + . raie présente

I . raie intense
 f . raie faible

rayons X, une raie fine à $3,36 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ qui se superpose à la raie 002 diffuse de la matrice. Dans d'autres cas et parfois pour le même carbone (coke de saccharose par exemple) il apparaît vers 2000°C non seulement la phase graphitée mais aussi une autre phase très particulière à $3,43 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ plus intense (pl. VIIId et tableau 15 dernière ligne). Celle-ci ne se déplace pas quand on chauffe le coke jusqu'à 2900°C mais son intensité décroît au profit de la raie à $3,36 \overset{\circ}{\text{\AA}}$. Cette phase présente donc une graphitabilité particulière et soudaine. En effet, les diagrammes montrent qu'une quantité croissante de la phase graphitique à $3,43 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ passe à l'état de phase graphitée à $3,36 \overset{\circ}{\text{\AA}}$. Il faut noter à ce stade des déductions ci-dessus, qu'aucune donnée sur une éventuelle croissance de P (graphitisation proprement dite) ne permet d'attribuer à la phase à $3,43 \overset{\circ}{\text{\AA}}$, l'état turbostratique et l'état graphité à celle à $3,36 \overset{\circ}{\text{\AA}}$. Seule une analogie de la croissance de P avec la décroissance de \bar{d}_{002} permet de soutenir cette hypothèse. En effet, la présence de quelques pour cent d'une phase parasite n'a pas d'effet décelable sur l'état des bandes 10 et 11 du mélange.

2 - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

2.1. Travaux anciens sur les cokes de saccharose

Une étude détaillée a alors été entreprise au microscope électronique et au microscope optique (Rousseaux, 1968 ; Oberlin et Rousseaux, 1968 et 1970). Cette dernière a d'abord montré que l'apparition des raies supplémentaires coïncidait avec celle d'un liseré biréfringent au bord des fragments de la poudre de coke demeurée isotrope. On peut donc supposer que ce phénomène est un phénomène de surface. Il pourrait donc s'agir d'un phénomène de croissance cristalline rapide analogue à la formation des trichites (whiskers) dans les cristaux tripériodiques. Cette hypothèse s'est trouvée confortée par la présence dans la masse homogène du carbone microporeux, de deux sortes de particules à morphologie très particulière dont l'une déjà a été rencontrée dans les noirs de carbone (Tzuzuku, 1957). On observe des sortes de cigares formés par l'enroulement d'une spirale conique, elle-même composée d'un empilement turbostratique de couches carbonées. A ces particules s'associent des sphérules creuses et dis-

tordues de forme très compliquée dont le faciès est très bien illustré par le cliché de la planche Va (carbone mésoporeux à pores polyédriques). L'étude en diffraction électronique à aire sélectionnée a montré que les particules coniques étaient toutes turbostratiques et les sphérules distordues toutes "graphitées" (malheureusement, un travail aussi ancien manquait de données comparatives pour distinguer clairement les modulations des bandes, des réflexions hkl dans les diagrammes DEAS). Ce même travail a également montré que d'un carbone à l'autre, les phases supplémentaires apparaissaient à des températures assez différentes comprises entre 1800° et 2200° C.

Le mécanisme proposé par Franklin pour la "graphitisation en 2 ou 3 phases" nous a paru devoir être retenu pour interpréter les résultats obtenus. Dans un carbone microporeux, le traitement thermique développe des contraintes de cisaillement qui s'accumulent aux joints de parois. Comme ceux-ci empêchent toute croissance cristalline normale, les tensions internes deviennent de plus en plus notables. Vers 2000° C, la plasticité du carbone et la diffusion du carbone dans le carbone commencent (Mrozowski, 1956 ; Davidson et Losty, 1960), ainsi certaines liaisons commencent à se rompre, les contraintes se relaxent brutalement et les phases carbonées "catastrophiques" se produisent soudainement. Ce fait d'ailleurs, pourrait favoriser par la suite le maintien de la majorité du carbone à l'état non graphité.

2.2. Etudes ultérieures montrant l'influence de l'oxygène

2.2.1. Effet de la silice sur un carbone non graphitable

On sait, depuis 1896, qu'une petite quantité de certains métaux ou oxydes appelés promoteurs ou catalyseurs (voir, p. 19), sont capables de transformer la totalité d'un carbone non graphitable en phases plus ou moins graphitées. L'explication thermodynamique avancée par Fitzer et Kegel (1968) puis par Gillot et al. (1968) s'est montrée satisfaisante. La cristallisation d'un carbone catalytique serait due à la plus grande solubilité ou réactivité du carbone désordonné dans le catalyseur. Celui-ci deviendrait alors sursaturé vis à vis de la phase cristallisé qui précipite car celle-ci a un potentiel chimique inférieur à celui de la phase désordonnée. Par contre, le mécanisme



textural et structural d'une telle transformation n'était pas connu avant 1975. Une étude détaillée de l'effet du silicium et d'un de ses oxydes (SiO_2) a donc été entreprise (Comte-Trotet, 1975 ; Oberlin et al., 1976). Lorsqu'on opère à partir du quartz, la réaction généralement admise est :

$\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ avec un optimum de formation de SiC entre 1600° (fusion du quartz) et 2200°C .

Les résultats de la catalyse proprement dite ne nous intéressent pas ici car ils sont la conséquence de la décomposition de SiC. Ce sont les résultats secondaires obtenus dans ce travail qui sont intéressants. En effet, l'adjonction de silice au coke de saccharose augmente considérablement la proportion de la phase à $3,43\text{ \AA}$. La concentration de cette phase croît avec la teneur en silicium (des expériences ont été faites pour des rapports atomiques Si/C allant de 0,002 à 0,04). Paradoxalement, la silice favorise plutôt le maintien d'une quantité très notable de cette phase à $3,43\text{ \AA}$ jusqu'à 2800°C que la formation de la phase à $3,36\text{ \AA}$. L'étude morphologique au microscope électronique montre que la phase liée à la présence de la silice est une phase turbostratique en forme de cigares absolument identiques à ceux observés par Tsuzuku et Rousseaux (voir 2.1.). Elle est présente en quantité si massive qu'on l'observe aisément au MEB. Ces résultats ont bien montré que les anomalies dans l'apparition de la phase graphitique à $3,43$ sont liées à la présence de l'oxygène ou de l'oxyde de carbone.

2.2.2. Préparation d'un charbon de saccharose très pur

Les préparations industrielles de coke de saccharose très pur ont pris essentiellement en compte la pureté du sucre initial mais toutes^x ont préparé le "caramel" constituant le pré-coke en agitant le mélange "fondu" chauffé à 250°C à l'air libre avant de commencer la carbonisation proprement dite sous azote. En vue d'étudier l'effet de la pression sur un carbone non graphitable très pur (de Fonton, 1978).

^x En particulier, l'échantillon GFEC 4 (préparé pour le Groupe Français d'Etude des Carbones par la Société Le Carbone Lorraine) considéré comme très pur, a été précokéfié dans un creuset de silice à 250°C à l'air.

Nous avons placé le sucre initial dans un réacteur entièrement fermé avec agitateur magnétique et sous courant d'azote. Le coke de saccharose ainsi préparé en l'absence continuelle d'oxygène n'a jamais fourni aucune des phases supplémentaires généralement admises comme inséparables de la "graphitisation" des carbones durs (données S. de Fonton non publiées).

2.3. - Etude au microscope électronique des phases carbonées supplémentaires dans les précurseurs oxydés

Paradoxalement, malgré les examens répétés sur les échantillons chauffés entre 1500 et 2900° C, nous n'avons jamais trouvé de "cigares" à texture hélicoïdale. Par contre, à 1500° C les précurseurs oxydés ou non ne présentent aucune texture nettement marquée (pl. VIIIg). Leurs diagrammes DEAS sont tous turbostratiques (pl. VIIIh). Toutefois, la phase à 3,43 Å est déjà présente. Nous avons alors vu que l'échantillon contenait des sphérules creuses et distordues dont le faciès correspond à celui d'un carbone mésoporeux de haute température (pl. VIIIe). Ces sphérules sont identiques à celles que nous avons décrites en 2.1. pour le coke de saccharose et identiques à celles observées pour un carbone mésoporeux chauffé à 2900° C (pl. Va). Les pores sont polyédriques. Leurs parois sont formées de couches rectilignes parfaites de grand diamètre, donc déjà raides. Les diagrammes DEAS (pl. VIIIf) sont ceux d'un carbone partiellement graphité. Ils sont très comparables au diagramme d'un carbone mésoporeux issu d'orientation moléculaire de stade 7 (soit 2000 Å) (voir pl. Vb).

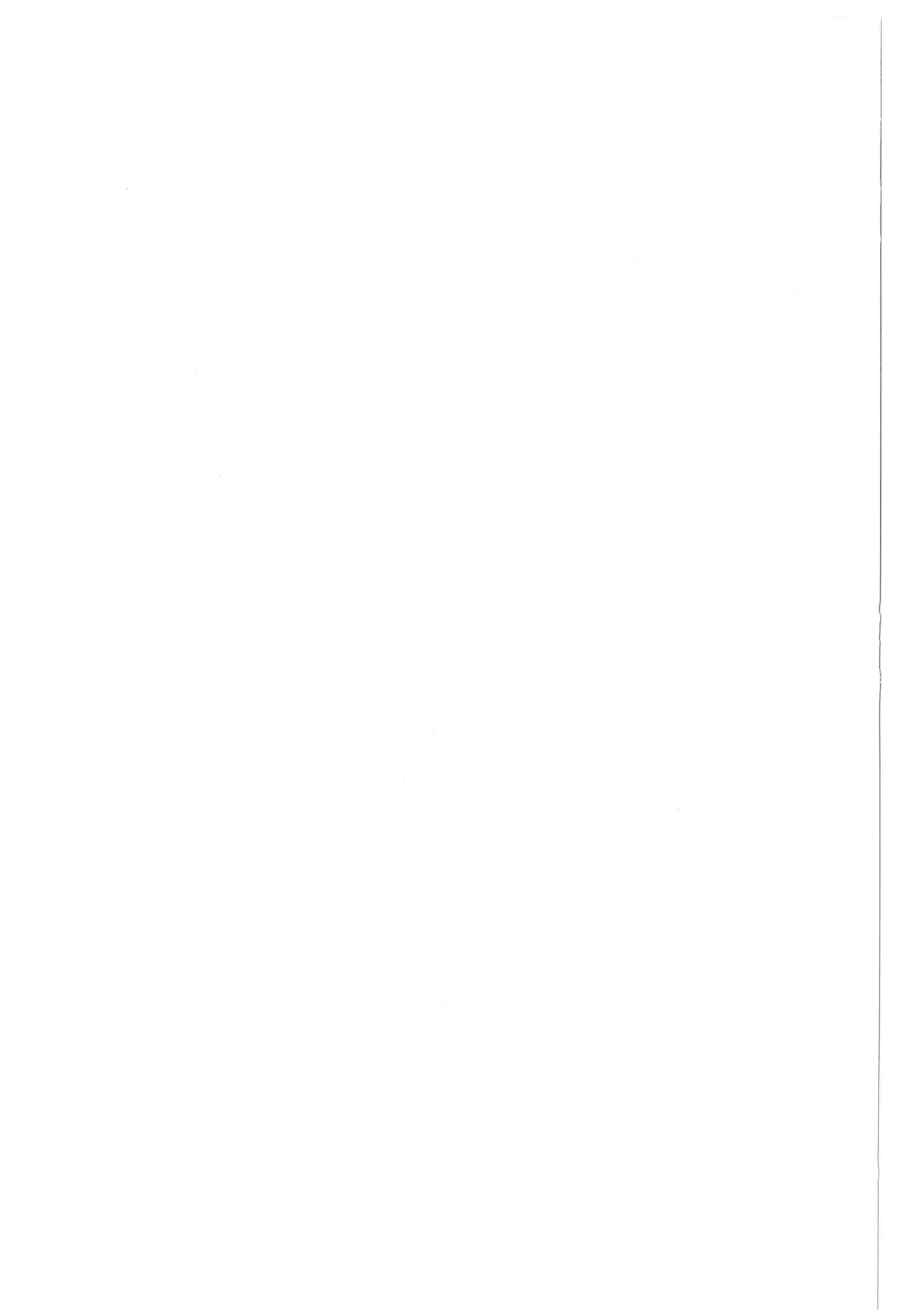
Tant que la phase carbonée majoritaire se distingue par ses couches aromatiques en zigzag et son degré de graphitisation d'une telle phase nouvelle, on en suit la présence constante. C'est ainsi qu'on la trouve toujours à toutes les températures pour les précurseurs rendus non graphitables par la réticulation. Pour l'asphalte, par contre, elle ne se distingue plus du reste après 2000° C. La phase à 3,36 Å, malheureusement, ne se distingue pas non plus de la précédente par son faciès qui est le même, c'est-à-dire un carbone mésoporeux à pores polyédriques. Toutefois, nous pensons l'avoir identifié dans la kuckersite réticulée 6 heures, normalement uniquement formée de micropores de stade 1, c'est-à-dire très petits. En effet, nous y

avons trouvé quelques fragments mésoporeux fortement graphités qui ne peuvent être attribués qu'à cette phase nouvelle. Néanmoins, cette absence de morphologie particulière est un handicap important dans l'identification certaine de la phase de haute température, c'est-à-dire de la phase à 3,36 Å autrement que par diffraction des rayons X.

3 - CONCLUSION

Il ressort du présent travail comparé aux travaux précédents que *la présence de l'oxygène au cours de la carbonisation provoque l'apparition soudaine de toutes sortes de phases que nous appellerons catastrophiques* (pour les distinguer des phases catalytiques). L'une d'elle à croissance hélicoïdale de structure turbostratique ayant pour distance interfeuillet 3,43 Å (cigares) nous semble peu liée à autre chose qu'à l'oxygène. Les deux autres phases sont *partiellement graphitées* : faiblement pour la phase à 3,43 Å, probablement fortement pour la phase à 3,36 Å. Elles ont *le même faciès (carbone mésoporeux à pores polyédriques)*. Elles nous paraissent *directement liées à la persistance de l'oxygène fixé dans la phase carbonée majoritaire. Le mécanisme de formation serait analogue à celui invoqué par Franklin (1951b)*. C'est-à-dire lié à l'accumulation locale de contraintes de cisaillement aux joints de certaines parois de pores à laquelle nous ajouterons l'accumulation de contraintes de cisaillement aux joints entre deux unités structurales de base adjacentes dans une couche en zigzag (persistance locale à haute température de groupes fonctionnels oxygénés, Millet, 1963). L'existence d'un excès d'oxygène fixe en différents points, y augmente la cohésion interparois de pore et intermolécules. Il augmente donc l'intensité des tensions internes accumulées. Lorsque cette dernière atteint la valeur de l'énergie de cohésion aux joints entre parois de pores et aux joints entre unités structurales de base, les parois se brisent et les pores voisins coalescent, on obtient ainsi un carbone mésoporeux. Les frontières entre unités structurales de base se brisent aussi de sorte que les couches se raidissent. On obtient donc des pores polyédriques à couches rectilignes. Ceci provoque immédiatement une cristallisation partielle.

Il faut noter que ce mécanisme nous paraît absolument



général et qu'il est le même pour la formation des carbones catalytiques ou des carbones partiellement cristallisés obtenus sous très haute pression. De ce fait, il conduit malheureusement aux mêmes textures et aux mêmes structures, ce qui rend la distinction difficile. Cependant, on peut dire que cette distinction est le plus souvent possible à la température d'apparition de la phase nouvelle (ici 1500°C). En effet, en règle générale, un carbone catalytique lorsqu'il se forme contient toujours des cristaux de catalyseur ou de carbure sur lesquels il se moule. Une phase catastrophique est toujours formée de coques vides à toutes les températures. Enfin, une phase obtenue sous pression remplace toujours totalement la phase initiale microporeuse non graphitée tandis qu'une phase catastrophique est toujours minoritaire. Le fait que la présence des cigares hélicoïdaux nous apparaisse liée à la dismutation de CO reste à vérifier bien sûr mais leur absence dans les produits étudiés ici favorise la simplicité de l'interprétation.

C O N C L U S I O N



Nous avons vu dans l'introduction que la cokéfaction et l'aptitude à la graphitisation constituaient d'importants problèmes industriels puisque le coût de la matière première dépend justement de son aptitude à graphiter. De même, le rendement pétrolier d'un sédiment est un problème également important en géochimie. Des travaux antérieurs très nombreux mais qualitatifs ont montré l'importance de l'oxygène, soit contenu dans le précurseur, soit introduit au cours de la carbonisation ou de la houillification. Un taux croissant de cet hétéroatome limite ou inhibe la graphitabilité et diminue ou annule le rendement pétrolier.

Dans ce travail, nous avons choisi quelques exemples de matières carbonées de compositions élémentaires aussi variées que possible^x afin d'étudier l'effet de la composition initiale puis d'une oxydation expérimentale sur la carbonisation et l'éventuelle graphitisation ultérieure. Les produits choisis ont été oxydés à l'air pendant des durées croissantes (164 heures maximum) et à différentes températures (180, 200, 220 et 250° C). On les a ensuite carbonisés à 1000° C puis chauffés entre 1600 et 2900° C. Une deuxième série d'échantillons a été obtenue en pyrolysant d'abord les mêmes précurseurs à différentes étapes caractéristiques de la carbonisation. Chaque nouveau produit obtenu a ensuite été réticulé à 200° C pendant 5 heures puis carbonisé à 1000° C afin d'être caractérisé.

Les techniques d'études choisies sont l'analyse thermique, l'analyse élémentaire, la spectroscopie infra-rouge, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à haute résolution (incluant, la diffraction électronique à aire sélectionnée, le fond clair, les fonds noirs et les images de couches aromatiques).

Ce travail a montré que l'oxydation est en fait une réticulation du résidu carboné due à la combinaison de deux facteurs équivalents : une certaine quantité d'atomes d'oxygène fixés, une certaine quantité

^xOn a étudié le lignite ($H/C = 1,13$, $O/C = 0,45$), la sporopollénine ($H/C = 1,56$, $O/C = 0,35$), la kuckersite ($H/C = 1,37$, $O/C = 0,14$) et un asphalte aramco ($H/C = 1,06$, $O/C = 0,004$).

d'atomes d'hydrogène perdus. On peut donc avoir soit une autoréticulation dépendant de la composition élémentaire du précurseur (rapport atomique (O/H)), soit une réticulation sous l'effet d'une atmosphère oxydante (réticulation qui est encore définie, soit par le rapport (O/H), soit par la somme de l'oxygène fixé Δ (O/C) et de l'hydrogène perdu Δ (H/C)).

L'aptitude à la graphitisation se dégrade avec l'autoréticulation ou la réticulation croissantes. Elle se dégrade d'autant plus lentement par réticulation que le précurseur est moins autoréticulé. L'autoréticulation ou l'aptitude à la réticulation sont mesurées par P la probabilité de trouver deux couches aromatiques dans l'ordre du graphite (évaluée à partir des données de diffraction des rayons X). P varie de 0 à 1 lorsque l'étendue de l'orientation moléculaire (OM)^{*} qui s'établit au cours de la carbonisation varie de 0 à l'infini (cas du graphite). Les valeurs limites P et OM nulles sont atteintes asymptotiquement avec la réticulation croissante pour un produit (oxycarbonisat) de composition (O/C) \neq (H/C) \sim 0,5. L'étendue de l'orientation moléculaire est fonction linéaire du rapport de (O/H) du produit obtenu avant traitement thermique, que ce produit soit un précurseur brut, un précurseur réticulé ou un précurseur pyrolysé avant d'être réticulé. Ceci signifie que deux produits ayant atteint une même composition élémentaire, soit par oxydation, soit par carbonisation deviennent interchangeable vis à vis de la réticulation et de l'aptitude à la graphitisation quelle que soit leur origine. Ils suivent la même droite de réticulation et acquièrent en même temps la même étendue d'orientation moléculaire donc la même graphitabilité. La seule condition est que ces différents produits tendent vers le même oxycarbonisat.

L'oxydation s'effectue toujours en trois stades correspondant chacun à une réaction du premier ordre. Lorsque (O/H) du précurseur décroît, le premier stade est d'abord une perte d'hydrogène, puis une perte d'hydrogène jointe à un gain d'oxygène, puis enfin, un gain

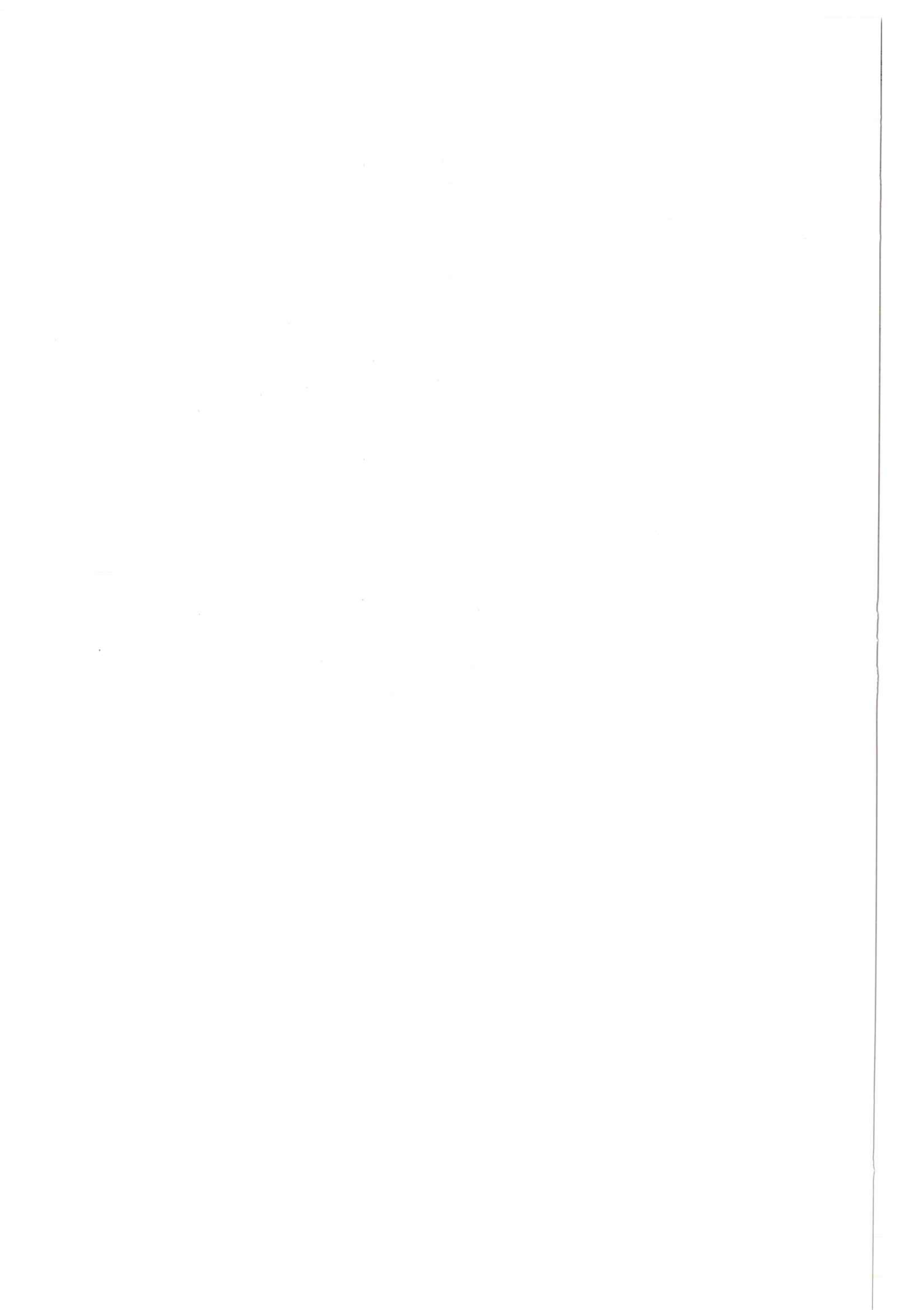
^{*}L'orientation moléculaire est un parallélisme local des couches aromatiques, chaque zone orientée (plus ou moins étendue) formant la paroi d'un pore irrégulier

d'oxygène seul. C'est durant ce stade que disparaît presque entièrement l'aptitude à la graphitisation. Elle tend ensuite asymptotiquement vers zéro au cours des deux derniers stades. Le second stade est toujours une combinaison d'un gain d'oxygène avec une perte d'hydrogène. L'énergie d'activation décroît avec (O/H) de 40 à 30 kcal mole⁻¹. Le troisième stade correspond à un gain d'oxygène très lent. Le premier et le troisième stades semblent avoir des énergies d'activation plus faibles que le second (~ 25 kcal mole⁻¹).

L'aptitude à la graphitisation de matériaux très oxydés est souvent difficile à déterminer du fait de l'apparition soudaine, à une température anormalement basse, de phases minoritaires très graphitées et thermiquement stables. Ce fait déjà connu dans les carbones non graphitables (fortement autoréticulés) s'est aussi manifesté dans nos échantillons oxydés.

Le mécanisme de la réticulation ou de l'autoréticulation est lié au pontage par l'hydrogène et par l'oxygène. Lorsque (O/H) est élevé, les ponts hydrogènes (groupes COOH) sont majoritaires ; ce sont, au contraire, les ponts oxygènes (groupes éthers) qui jouent le rôle principal lorsque (O/H) est faible. L'équivalence entre gain d'oxygène et perte d'hydrogène démontre le rôle antagoniste de ces deux atomes. Elle peut s'expliquer par une théorie générale assimilant une matière carbonée à un colloïde. Il s'agit d'une hypothèse émise par différents auteurs et appelée *théorie du métaplaste* (Chermin, 1957 ; Fitzgerald et al., 1959 ; Loison et al., 1970).

Une matière carbonée peut être considérée comme une suspension de micelles : les empilements de molécules polyaromatiques que nous avons appelé jusqu'à présent unités structurales de base dans un milieu suspensif : le métaplaste. Celui-ci est un milieu solvolytique composé de fonctions non aromatiques variées. La décomposition pyrolytique forme ainsi une sorte de plastifiant formé d'hydrocarbures de masses moléculaires variées. Les plus volatils passeront en phase gazeuse au cours du départ des goudrons (perte d'hydrogène) et la suspension va se concentrer en micelles. Elle tendra vers un état de gel de plus en plus visqueux au fur et à mesure du rapprochement des micelles. Les molécules du métaplaste donneront par craquage thermique des matières volatiles (goudrons) et de nouvelles molécules polyaromatiques. A tout moment donc le mé-



taplaste *se forme puis se détruit* pour fournir des micelles et des matières volatiles. Ces micelles de plus en plus concentrées vont se souder en emprisonnant de nombreux atomes et défauts à leurs frontières et on obtiendra un matériau solide poreux. Chaque paroi de pore contiendra les unités structurales de base orientées parallèlement entre elles et à l'interface paroi-pore. En l'absence d'oxygène, on retrouve tous les caractères décrits dans ce travail pour les précurseurs peu autoréticulés (asphalte, kuckersite). On voit qu'au cours de la carbonisation, la concentration en métaplaste croît et passe par un maximum correspondant à l'équilibre entre sa formation et sa destruction. Ce moment coïncide avec le maximum de fluidité (minimum de viscosité). La concentration décroît et s'annule juste après la formation de l'orientation moléculaire (resolidification, c'est-à-dire passage du solide viscoélastique au solide cassant). La présence d'oxygène (liaisons éther ou COOH) en quantité croissante détruit le métaplaste et provoque des pontages rapides entre unités structurales de base. Ceci équivaut à une " polymérisation " donc à une gélification accélérée. A la limite, c'est-à-dire pour l'oxycarbonisat, le minimum de viscosité n'existe plus ; le solide n'est jamais viscoélastique, l'étendue de l'orientation moléculaire est nulle et le matériau ainsi obtenu n'est plus ni réticulable, ni graphitable.

Cette théorie rend donc compte de tous les résultats obtenus dans ce travail.

A N N E X E S

ANNEXE 1 - Données de la spectrométrie Infra-Rouge.

ANNEXE 2 - Données de l'analyse élémentaire.

ANNEXE 3 - Mise au point sur la cinétique .



ANNEXE 1 - Les coefficients d'absorption K sont rapportés à l'épaisseur de matière organique exprimée en mg de matière organique par cm^2 . K est donc exprimé en :

$$\text{nb d'onde} \times \text{unité d'absorbance} \times \text{mg}^{-1} \times \text{cm}^2$$

$$I_{\text{C-OR}} = \% 0 - \frac{1}{2} K 1710 \text{ cm}^{-1}$$

La figure 33 montre les spectres des précurseurs bruts et réticulés au 3ème stade.

COEFFICIENTS D'ABSORPTION INFRA-ROUGE

S P O R O P O L L E N I N E

	Brute	Réticulée 30 mn à 200°C	Réticulée 5 h à 200°C	Réticulée 24 h à 200°C	Réticulée 48 h à 200°C	Réticulée 168 h à 200°C
K 3430 cm^{-1} (OH) mode 1	164	112	200	150	194	148
K 3430 cm^{-1} (OH) mode 2	206	136	197	-	-	-
K 3430 cm^{-1} (OH) mode 3	-	-	-	146	186	171
K 2920 cm^{-1} ($\text{CH}_{21.}$)	46	35	16	6	2	2
K 1710 cm^{-1} (CO)	20	27	79	99	118	110
K 1600 cm^{-1} (CC)	9,5	8,5	42	49	60	50
K bande large	153	150	182	305	355	295
$I_{\text{C-OR}}$	18,87	16,04	- 6,78	- 13,20	- 21,39	- 17,92

COEFFICIENTS D'ABSORPTION INFRA-ROUGE

K U C K E R S I T E

	Brute	Réticulée 2 h à 200°C	Réticulée 5 h à 200°C	Réticulée 24 h à 200°C	Réticulée 72 h à 200°C
K 3430 cm ⁻¹ (OH) mode 1	54	108	74	168	223
K 3430 cm ⁻¹ (OH) mode 2	85	167	109	-	-
K 3430 cm ⁻¹ (OH) mode 3	-	-	-	124	189
K 2920 cm ⁻¹ (CHal.)	65	32	27	6	8
K 1710 cm ⁻¹ (CO)	13	67	46	84	107
K 1600 cm ⁻¹ (CC)	15	42	29	50	56
K bande large	92	186	151	254	308
I _{C-OR}	7,27	- 13,47	+ 5,87	- 7,25	- 16

COEFFICIENTS D'ABSORPTION INFRAROUGE

A S P H A L T E

	Brut	Réticulé 4 h à 200°C	Réticulé 24 h à 200°C	Réticulé 164 h à 200°C
K 3430 cm ⁻¹ (OH) mode 1	49	29	49	42
K 3430 cm ⁻¹ (OH) mode 2	63	48	84	112
K 3430 cm ⁻¹ (OH) mode 3	-	-	-	-
K 2920 cm ⁻¹ (CHal.)	106	72	94	21
K 1710 cm ⁻¹ (CO)	2	19	30	44
K 1600 cm ⁻¹ (CC)	10	13	20	27
K bande large	65	97	138	150
I _{C-OR}	- 0,25	- 2,22	- 5,37	+ 11,08

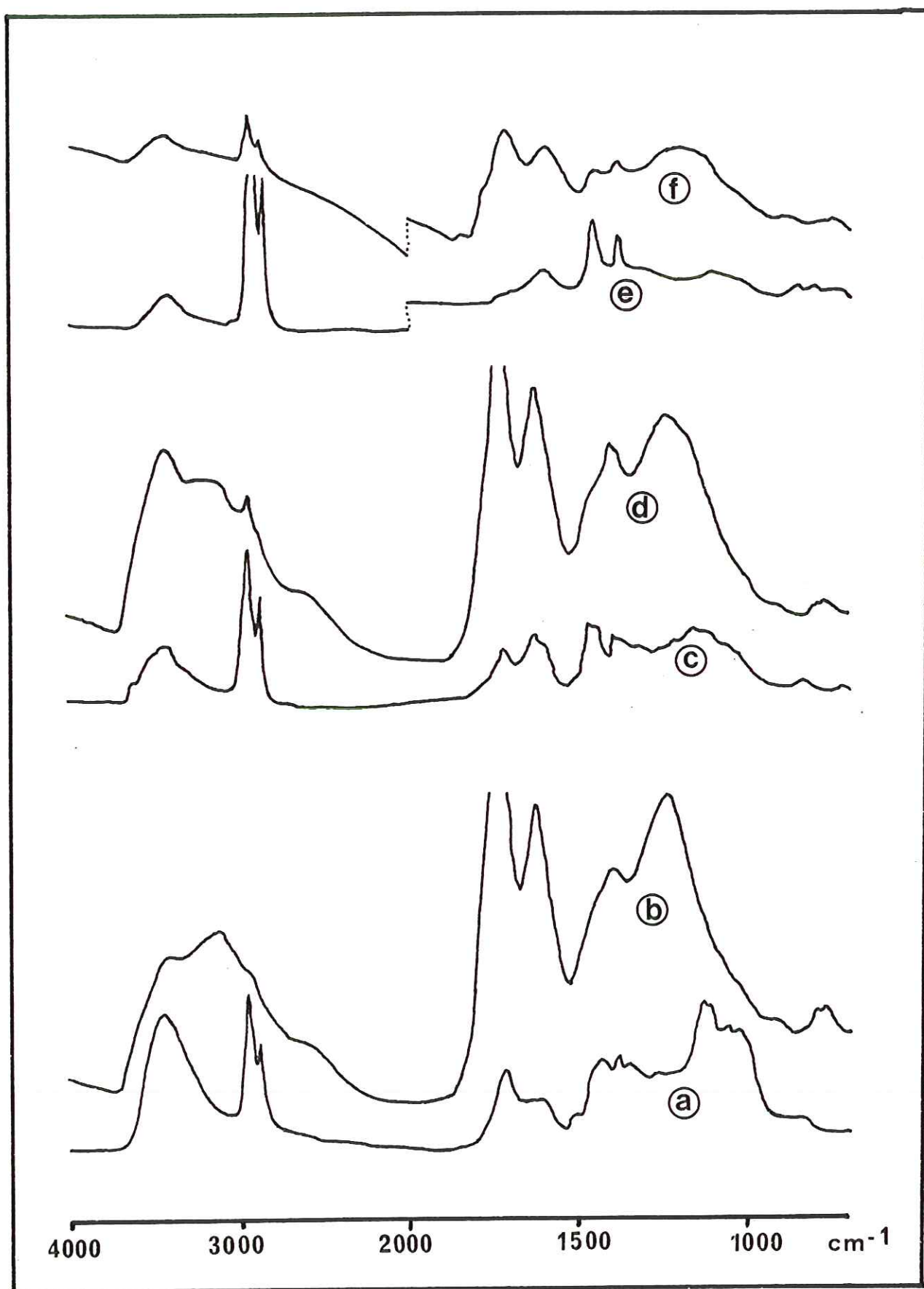
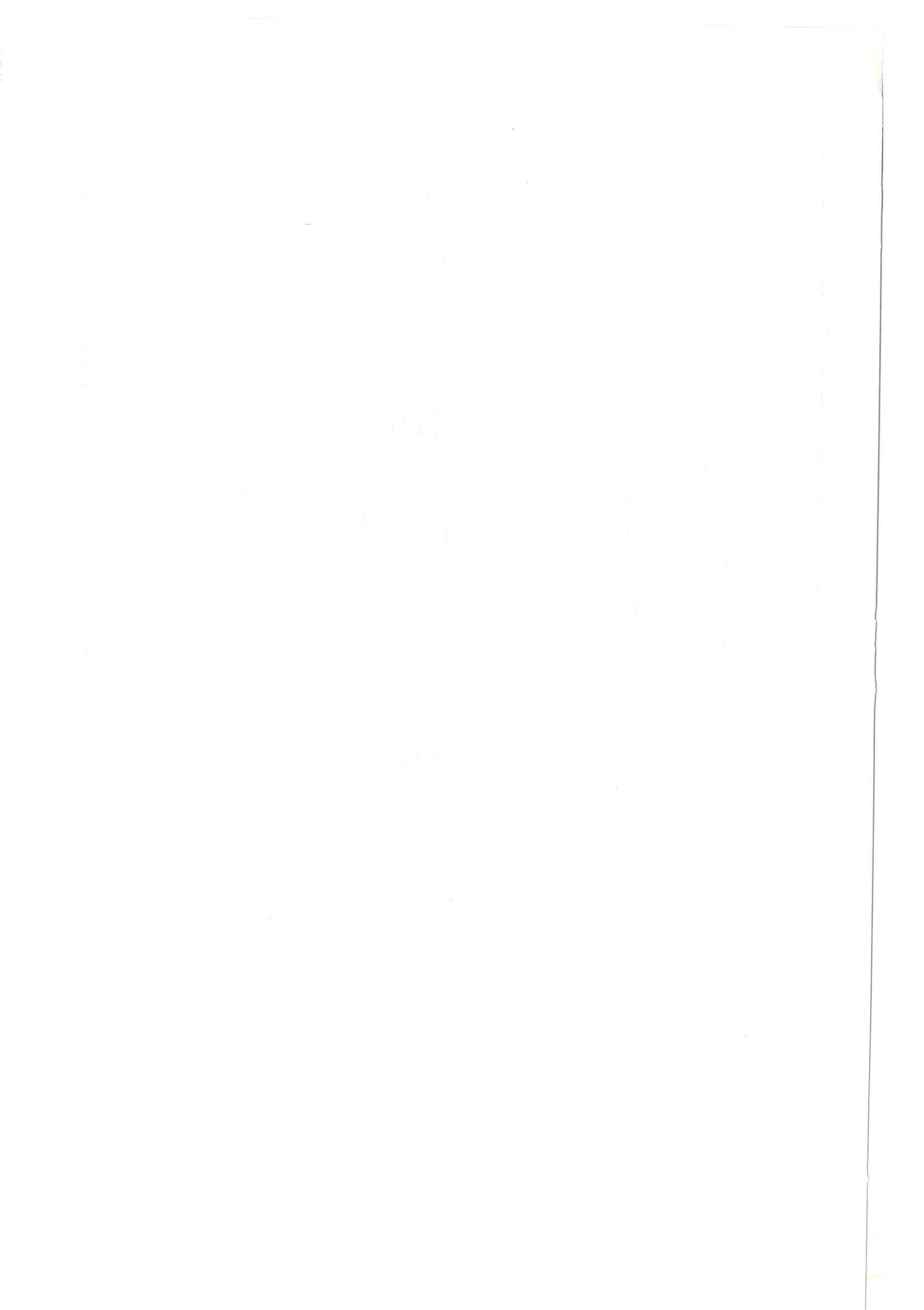


FIGURE 33 - Spectres infra-rouge de la sporopollénine, de la kuckersite et de l'asphalte bruts et oxydés au stade 3. a : sporo. brute ; b : sporo. oxydée 168 h ; c : kuck. brute ; d : kuck. oxydée 72 h ; e : asph. brut ; f : asph. oxydé 164 h.



ANNEXE 2 - Les teneurs en C, H et O sont les teneurs brutes pondérales, non corrigées des cendres.

A titre indicatif, on peut donner les valeurs suivantes pour les cendres des précurseurs :

Lignite	: 1 %
Sporopollénine	: 1-2 %
Kuckersite	: 4-6 %
Asphalte	: 0 %
Résines α	: 0 %
Mésophase	: 0 %
Charbons	: 15-30 %

ANALYSE ELEMENTAIRE

L I G N I T E

<u>BRUT</u>	% C pond.	% H pond.	% O pond.	H/C at.	O/C at.
A	57,42	5,47	33,26	1,14	0,43
B	57,17	4,91	35,48	1,12	0,45
<u>RETICULE A 180° C</u>					
1 h	57,82	4,99	35,44	1,04	0,46
2 h	57,82	4,78	35,45	0,99	0,46
4 h	57,49	4,30	35,18	0,90	0,46
8 h	57,11	4,42	35,85	0,93	0,47
24 h	56,95	3,53	36,69	0,74	0,48
<u>RETICULE A 200° C</u>					
2 h	57,92	3,89	35,94	0,81	0,47
3 h	57,68	3,66	35,30	0,76	0,46
4 h	58,51	3,41	35,25	0,70	0,45
5 h	58,95	3,24	35,09	0,66	0,45
8 h	56,90	2,37	37,18	0,50	0,49
10 h	57,36	2,25	36,78	0,47	0,48
15 h	56,93	1,99	37,45	0,42	0,49
24 h	57,93	2,37	37,95	0,49	0,49
48 h	55,84	2,01	38,36	0,43	0,52
<u>RETICULE A 220° C</u>					
30 mn	58,34	4,04	35,66	0,83	0,46
1 h	58,98	3,34	34,53	0,68	0,44
2 h	58,72	2,93	35,37	0,60	0,45
4 h	57,18	2,53	36,40	0,53	0,48
<u>RETICULE A 250° C</u>					
30 mn	59,71	2,67	34,25	0,54	0,43
1 h	58,20	2,24	36,18	0,46	0,47
2 h	58,74	2,11	36,50	0,43	0,47
4 h	57,58	1,91	37,61	0,40	0,49

ANALYSE ELEMENTAIRE

S P O R O P O L L E N I N E

	% C pond.	% H pond.	% O pond.	H/C at.	O/C at.
<u>BRUTE</u>					
	60,47	7,86	28,09	1,56	0,35
<u>RETICULEE A 180° C</u>					
8 h	60,73	4,88	32,63	0,96	0,40
20 h	58,25	3,55	35,42	0,73	0,46
48 h	57,74	2,71	35,52	0,56	0,46
<u>RETICULEE A 200° C</u>					
30 mn (1)	62,83	7,65	29,28	1,46	0,35
30 mn (2)	63,04	6,97	27,43	1,33	0,33
1 h	63,73	7,24	28,36	1,39	0,34
2 h	60,77	4,60	29,78	0,91	0,39
4 h	60,53	3,60	31,28	0,71	0,39
5 h	60,46	4,78	32,55	0,95	0,40
10 h	58,33	2,28	32,64	0,47	0,42
24 h	58,52	2,84	35,99	0,58	0,46
32 h	56,61	2,15	34,23	0,46	0,45
40 h	57,56	2,00	34,15	0,42	0,44
48 h	57,37	2,63	37,02	0,55	0,49
65 h	57,88	2,06	34,27	0,43	0,44
100 h	57,80	1,89	33,60	0,39	0,44
168 h	58,15	1,87	34,17	0,39	0,44
<u>RETICULEE A 220° C</u>					
30 mn	61,86	4,39	31,67	0,85	0,38
1 h	61,21	3,15	32,61	0,62	0,40
2 h	60,51	2,71	34,49	0,54	0,43
4 h	59,06	2,27	35,46	0,46	0,45
<u>RETICULEE A 250° C</u>					
30 mn	61,89	2,37	32,61	0,46	0,40
1 h	60,99	2,24	34,18	0,44	0,42
2 h	60,02	2,00	34,82	0,40	0,44
4 h	60,04	1,92	34,87	0,38	0,44

ANALYSE ELEMENTAIRE

K U C K E R S I T E

<u>BRUTE</u>	% C pond.	% H pond.	% O pond.	H/C at.	O/C at.
	68,89	7,88	12,51	1,37	0,14
<u>RETICULEE A 180° C</u>					
8 h	61,36	4,95	26,63	0,97	0,33
24 h	56,16	3,65	32,41	0,78	0,43
48 h	53,67	3,12	34,61	0,70	0,48
<u>RETICULEE A 200° C</u>					
30 mn	65,55	6,11	21,66	1,12	0,25
1 h	66,10	7,10	17,76	1,29	0,20
2 h	65,17	6,29	19,22	1,16	0,22
3 h	61,32	4,56	25,95	0,89	0,32
5 h	59,93	5,02	26,28	1,00	0,32
10 h	54,58	2,35	32,25	0,52	0,44
24 h	53,48	2,75	32,92	0,62	0,46
40 h	51,82	2,06	33,33	0,48	0,48
70 h	51,99	1,88	33,43	0,43	0,48
100 h	52,35	1,88	32,88	0,43	0,47
120 h	52,06	1,72	33,28	0,40	0,48
164 h	50,48	2,19	34,52	0,52	0,51
<u>RETICULEE A 250° C</u>					
30 mn	59,27	2,97	28,96	0,60	0,37
1 h	56,51	2,40	33,35	0,51	0,44
2 h	56,41	2,19	32,84	0,46	0,44
4 h	55,01	1,87	33,96	0,41	0,46

ANALYSE ELEMENTAIRE

ASPHALTE "ARABE LEGER"

BRUT	% C pond.	% H pond.	% O pond.	H/C at.	O/C at.
	83,52	7,47	0,90	1,06	0,004
<u>RETICULE A 200° C</u>					
1 h	83,07	7,45	3,13	1,08	0,03
3 h	79,63	6,20	5,95	0,93	0,06
4 h	79,75	6,64	6,58	1,00	0,06
6 h	75,69	5,09	9,30	0,81	0,09
10 h	77,05	5,60	10,43	0,87	0,10
17 h	76,95	5,48	11,53	0,85	0,11
24 h	77,14	5,82	8,69	0,91	0,08
30 h	68,60	3,41	18,84	0,60	0,21
40 h	69,15	3,67	19,66	0,64	0,21
50 h	68,43	3,42	21,22	0,60	0,23
70 h	65,00	2,62	25,56	0,48	0,29
100 h	65,14	2,65	26,99	0,49	0,31
164 h	59,60	2,60	30,95	0,52	0,39
<u>RETICULE A 250° C</u>					
1 h	81,01	6,38	6,04	0,95	0,06
2 h	80,42	6,36	6,31	0,95	0,06
4 h	79,42	6,12	7,75	0,92	0,07
24 h	76,45	5,33	10,35	0,84	0,10
48 h	71,03	3,84	18,68	0,65	0,20
100 h	65,24	3,21	23,87	0,59	0,27

ANALYSE ELEMENTAIRE

RESINES α

	% C pond.	% H pond.	% O pond.	H/C at.	O/C at.
<u>BRUTES</u>	92,02	3,42	4,52	0,45	0,04
<u>RETICULEES A 200° C</u>					
30 mn	90,81	3,13	5,10	0,41	0,04
5 h	81,68	2,98	8,53	0,44	0,07
24 h	86,86	3,07	9,38	0,42	0,08
164 h	82,61	2,80	12,68	0,41	0,12

MESOPHASE

	% C pond.	% H pond.	% O pond.	H/C at.	O/C at.
<u>BRUTE</u>	92,47	3,49	2,46	0,45	0,02
<u>RETICULEE A 200° C</u>					
24 h	88,47	2,86	7,26	0,39	0,06
164 h	84,29	2,64	10,72	0,34	0,10

ANALYSE ELEMENTAIRE

CHARBONS

(teneurs pondérales d'après Alpern et al., 1969)

	% C pond.	% H pond.	% O pond.	H/C at.	O/C at.
<u>VENDIN (E52) - BRUT</u>					
	75,1	2,8	3,4	0,45	0,03
<u>VENDIN (E52) - RETICULE A 170° C</u>					
3 h	72,2	2,8	4,3	0,47	0,04
24 h	72,5	2,7	5,1	0,45	0,05
<u>VENDIN (E52) - RETICULE A 300° C</u>					
3 h	70,3	2,5	7,4	0,43	0,08
24 h	68,3	2,2	11,2	0,38	0,12
<u>LA HOUE - BRUT</u>					
	58,6	4,0	9,3	0,82	0,12
<u>LA HOUE - RETICULE A 170° C</u>					
3 h	56,3	3,7	10,7	0,79	0,14
24 h	55,2	3,3	12,4	0,72	0,17
<u>LA HOUE - RETICULE A 300° C</u>					
3 h	54,1	2,9	13,6	0,64	0,19
24 h	42,4	1,5	16,2	0,42	0,29

ANALYSE ELEMENTAIRE

PYROLYSATS DE LA SPOROPOLLENE

BRUTS ET RETICULES A 200° C

	% C pond.	% H pond.	% O pond.	H/C at.	O/C at.
Pyr. A	64,25	8,00	25,33	1,49	0,29
" rét. 5 h	59,60	3,89	33,20	0,78	0,42
Pyr. B	70,75	7,90	19,58	1,34	0,21
" rét. 5 h	61,31	3,82	30,69	0,75	0,37
Pyr. C	80,36	7,35	10,25	1,09	0,09
" rét. 5 h	67,47	4,72	24,57	0,84	0,27
Pyr. D	82,15	7,38	7,69	1,08	0,07
" rét. 5 h	68,77	4,37	23,36	0,76	0,26
Pyr. E	82,69	6,95	7,09	1,01	0,06
" rét. 5 h	71,15	4,55	20,17	0,77	0,21
Pyr. F	83,41	7,03	6,48	1,01	0,06
" rét. 5 h	75,25	5,16	15,24	0,82	0,16
Pyr. G	83,99	6,24	6,57	0,89	0,06
" rét. 5 h	74,78	4,38	16,17	0,70	0,16

ANALYSE ELEMENTAIRE

P Y R O L Y S A T S D E L A K U C K E R S I T E

BRUTS ET RETICULES A 200° C

	% C pond.	% H pond.	% O pond.	H/C at.	O/C at.
Pyr. A	73,84	8,20	8,68	1,33	0,08
" rét. 5 h	59,79	4,10	26,60	0,83	0,33
Pyr. B	73,00	7,90	7,91	1,30	0,08
" rét. 5 h	62,20	4,64	21,75	0,89	0,26
Pyr. C	76,42	7,95	8,53	1,25	0,08
" rét. 5 h	69,50	6,50	13,60	1,12	0,15
" rét. 24 h	65,31	4,65	19,91	0,85	0,23
Pyr. D	70,30	6,78	6,75	1,16	0,07
" rét. 5 h	60,39	4,42	11,47	0,88	0,14
Pyr. E	64,31	5,15	5,98	0,96	0,08
" rét. 5 h	62,13	4,29	12,47	0,83	0,15
Pyr. F	63,60	4,01	6,32	0,76	0,07
" rét. 5 h	60,28	3,22	11,89	0,64	0,14
" rét. 24 h	47,28	1,83	20,06	0,46	0,32
Pyr. G	62,87	3,57	6,38	0,68	0,07
" rét. 5 h	55,88	2,87	14,29	0,69	0,19
" rét. 24 h	71,44	3,01	25,55	0,51	0,27

ANNEXE 3 - Mise au point sur la cinétique.

1° - Ordre de la réaction.

2° - Approximation logarithmique.

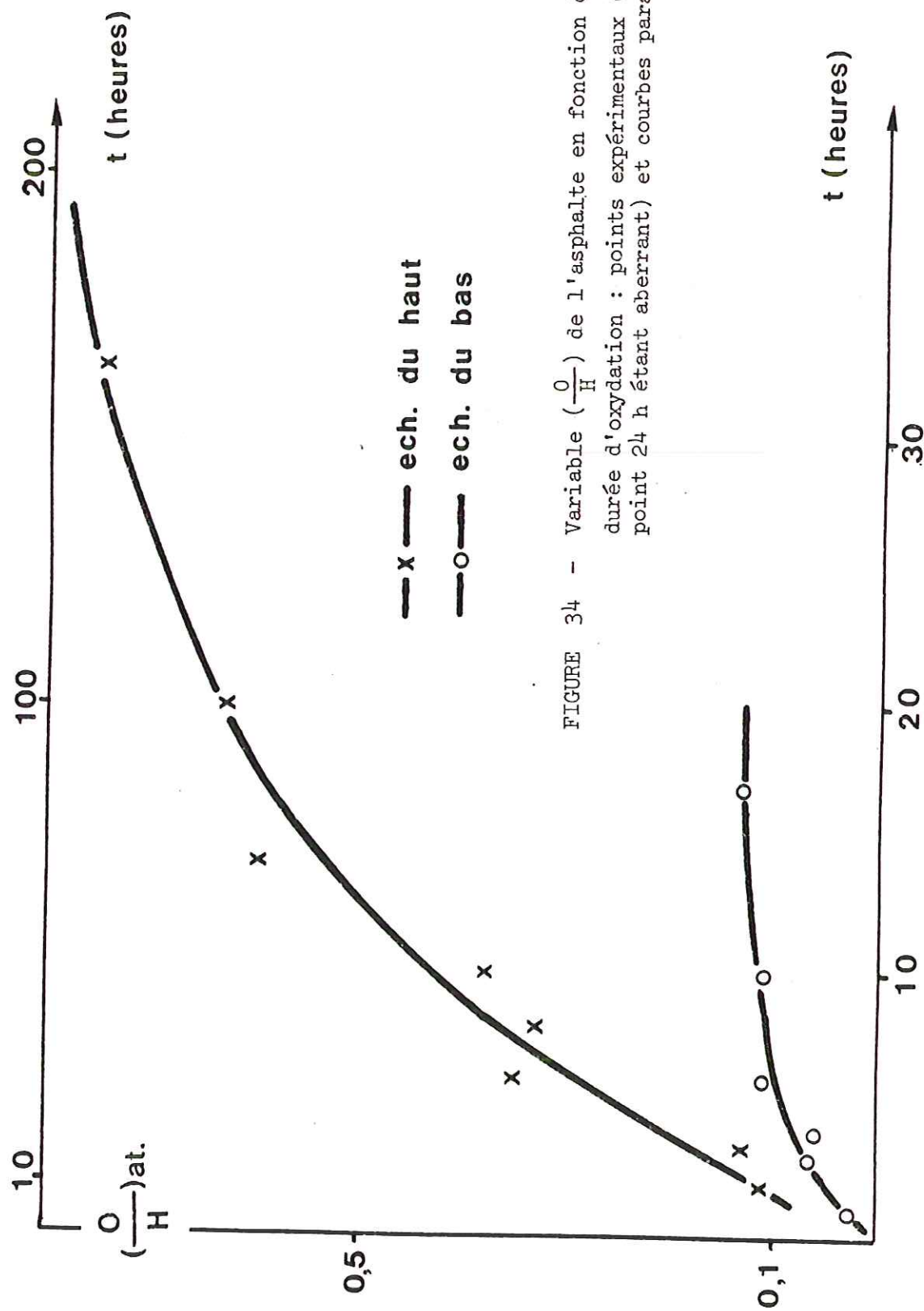


FIGURE 34 - Variable ($\frac{O}{H}$) de l'asphalte en fonction de la durée d'oxydation : points expérimentaux (le point 24 h étant aberrant) et courbes paramétrées.

1° - Ordre de la réaction

Nous avons choisi le cas de l'asphalte et la variable (O/H) comme exemple pour établir l'ordre de la réaction. La figure 34 montre la répartition des points expérimentaux (croix et cercles) sur deux courbes qui ont toutes deux l'allure d'une réaction du premier ordre. L'équation en fonction du temps serait alors :

$$(O/H) = (O/H)_{\infty} [1 - e^{-kt}]$$

La recherche des valeurs numériques correspondant à la meilleure valeur du facteur de régression R a été entreprise. Pour la première courbe (cercles), on obtient :

$$0,13327 - y = 0,13330 e^{-0,212 t}$$

$$\text{soit : } 1 - \frac{(O/H)}{0,1333} = e^{-0,212 t} \text{ avec } R^2 = 0,946$$

(pour obtenir R, nous n'avons pas pris en compte dans le calcul, le point aberrant correspondant à 24 h d'oxydation).

Pour la seconde partie de la courbe (croix), on obtient :

$$1 - \frac{(O/H)}{0,8257} = e^{-0,01481 t} \text{ avec } R^2 = 0,958$$

On remarquera que pour les deux parties de la courbe, les facteurs $(O/H)_{\infty}$ se retrouvent bien identiques dans les deux membres, ce qui justifie l'hypothèse de départ.

Sur la même figure, on a porté en trait plein, les deux parties de la courbe calculées à partir des données numériques ci-dessus. L'accord est très bon avec les points expérimentaux si on élimine la valeur trouvée pour 24 h d'oxydation.

On étendra ce résultat à tous les précurseurs et on considérera donc toutes les réactions comme du premier ordre. De ce fait,

on pourra appliquer la loi d'Arrhénius pour évaluer les énergies d'activation apparentes afin d'en comparer *l'ordre de grandeur* à celui de la diagenèse, de l'oxydation des charbons, de la carbonisation et de la graphitisation. Comme dans tous les travaux sur les substances carbonées, les résultats obtenus sur l'énergie d'activation apparente englobent en fait de nombreuses transformations simultanées correspondant à un système complexe. Il ne s'agit donc pas d'extrapoler ces considérations à la cinétique d'une série de réactions simples pour essayer de mieux cerner les mécanismes élémentaires situés à l'origine du processus moyen.

2° - Approximation logarithmique

Il est plus parlant de représenter les allures des courbes expérimentales en utilisant l'équation :

$$(O/H) = a + b \ln t$$

On a donc calculé les facteurs de régression R de cette approximation dans deux cas : celui de la mésophase et celui de l'asphalte.

Dans le cas de la mésophase, on trouve $R^2 = 0,956$, si on prend $a = 0,111$ et $b = 0,032$.

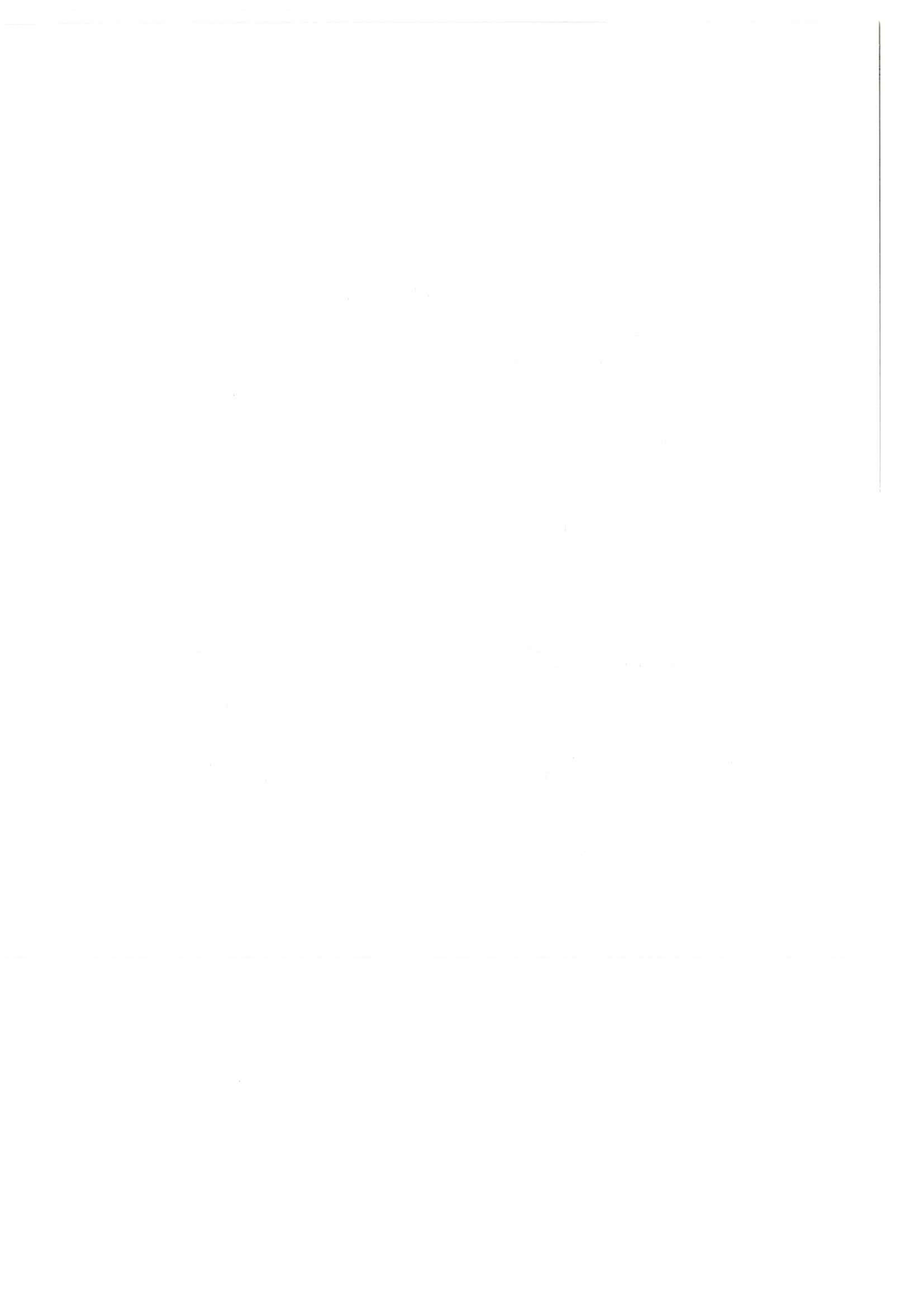
Dans le cas de l'asphalte, on trouve $R^2 = 0,918$ avec $a = 0,025$ et $b = 0,038$ pour la première partie de la courbe, on trouve $R^2 = 0,951$ pour la deuxième partie de la courbe, si on prend $a = 0,642$ et $b = 0,276$.

On peut considérer l'approximation comme valable dans les deux cas. Toutefois, elle le sera d'autant moins que le temps de réaction sera plus court. Ceci explique l'allure de moins en moins satisfaisante des droites des figures 10 lorsqu'on passe de l'asphalte à la kuckersite puis à la sporopollénine et au lignite. On a néanmoins conservé ces représentations pour mettre en évidence de façon commode les différents stades des réactions.

Je remercie Monsieur P. GUIGON pour les calculs.

PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES





P L A N C H E I

SPOROPOLLENINE : effet de la réticulation

Diagrammes Debye-Scherrer (rayons X) après traitement à 2000° C

- I a - Sporopollénine non réticulée (p. 44). $P_{\max} = 0,15$.
I b - Sporopollénine réticulée 1 heure à 200° C (p. 49). $P_{\max} \ll 0,15$.

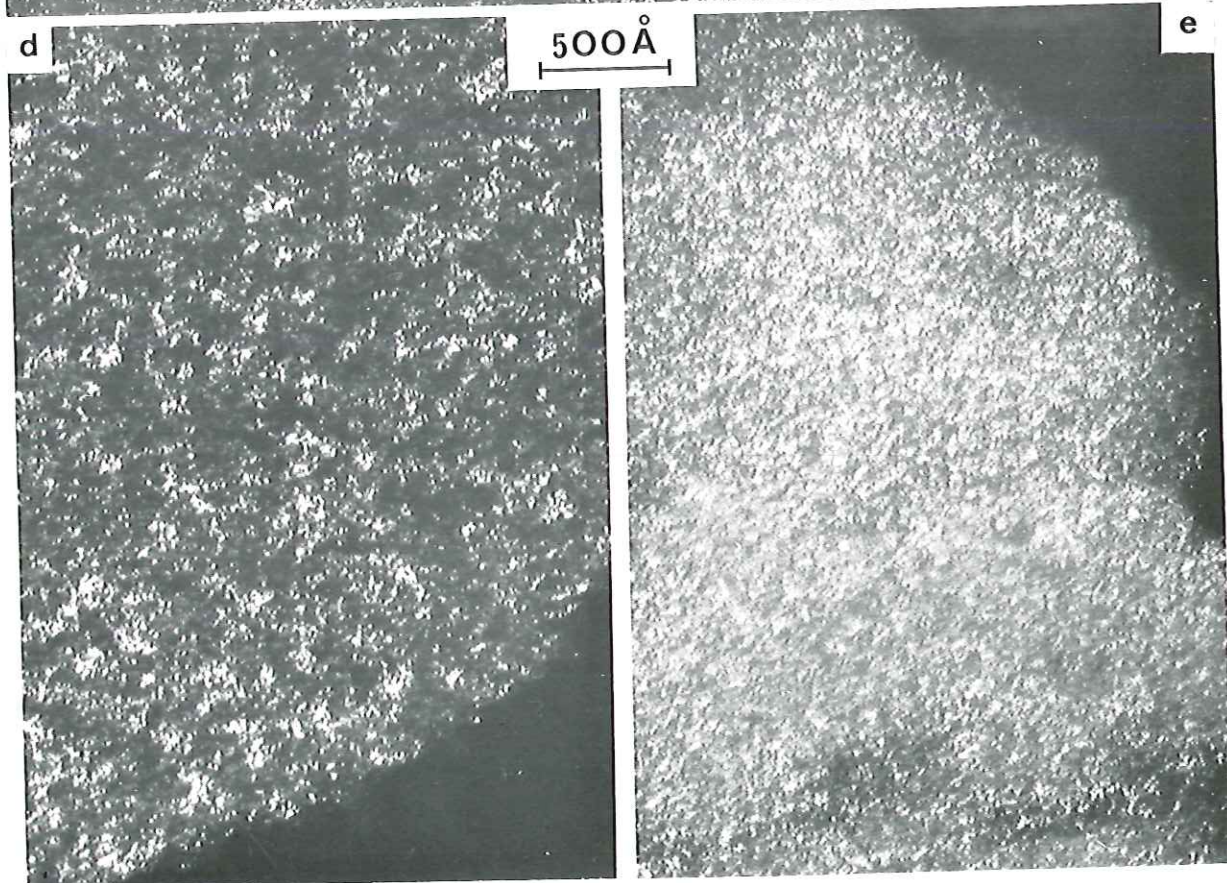
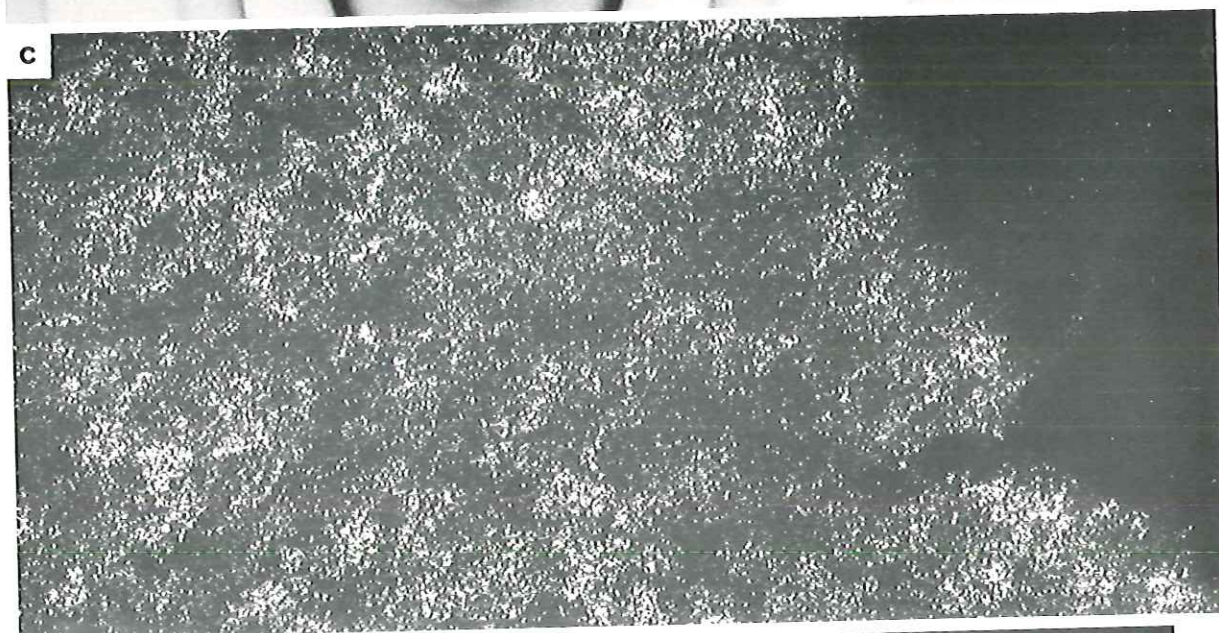
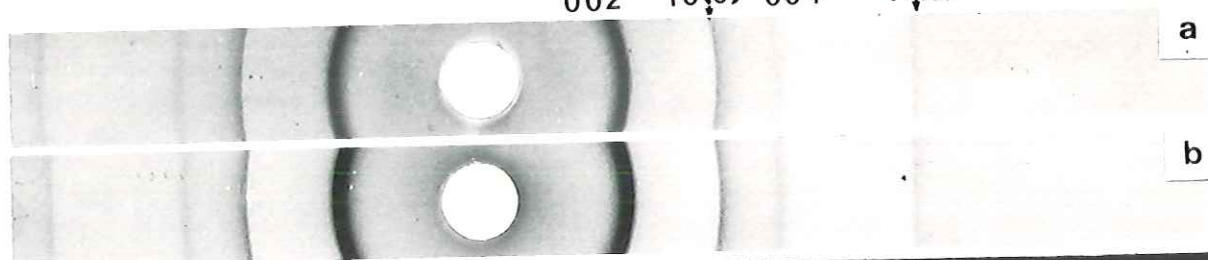
Fonds noirs 002 après traitement à 1000° C

- I c - Sporopollénine non réticulée (p. 46 et 51), orientation moléculaire de stade 4 ou > 4 (250 Å).
I d - Sporopollénine réticulée 1 heure à 200° C (p. 51), orientation moléculaire de stade 3-4 (150-200 Å).
I e - Sporopollénine réticulée 2 heures à 200° C (p. 51), orientation moléculaire de stade 2 (50-100 Å).

(voir III f pour le stade 1 de taille < 50 Å)

PL . I

002 10(0) 004 11(0)



P L A N C H E II

SPOROPOLLENINE APRES TRAITEMENT A 2900°C :
effet de la réticulation (p. 47 et 53)

Fond clair et diffraction à aire sélectionnée

- II a, b - Sporopollénine non réticulée $P_{\text{max}} = 0,15$.
- a - micropores de 250 \AA correspondant au stade 4 ou > 4 à 1000°C (flèche).
 - b - diagramme montrant un début de modulation 112 qui n'était pas visible dans les diagrammes de diffraction des rayons X.
- II c, d, e - Sporopollénine réticulée 2 heures à 200°C . $P_{\text{max}} \ll 0,15$.
- c - Fond clair. Micropores de 100 \AA correspondant au stade 2 à 1000°C (flèches).
 - d - Diagramme montrant la structure turbostratique (bandes 10 et 11).
 - e - Détail à fort grandissement de l'échantillon de la figure II c (franges de réseau 002), montrant la forme polyédrique des pores sur le bord du fragment.

$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

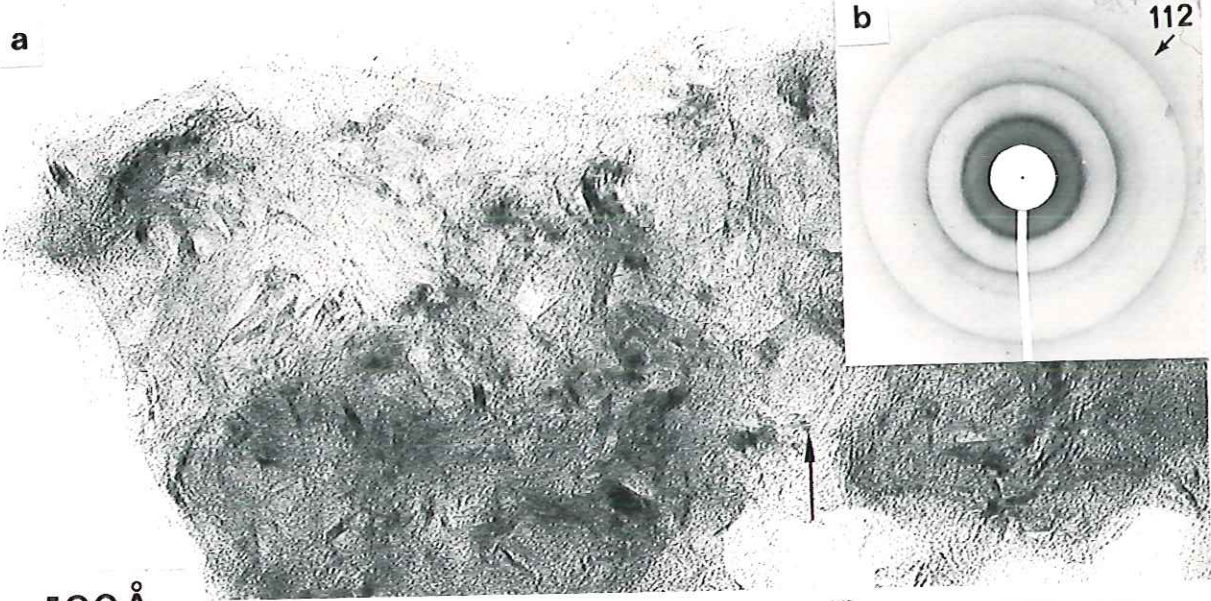
$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

$$f(x) = \int_0^x g(t) dt$$

a

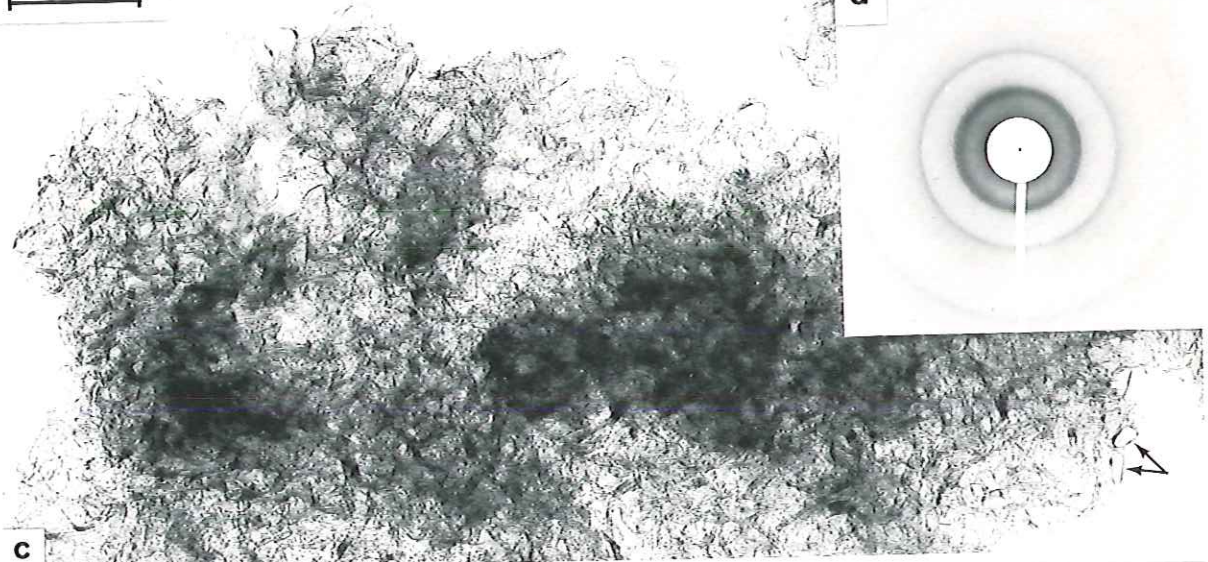


b

112

500 \AA

d



c

e



100 \AA

P L A N C H E III

KUCKERSITE : effet de la réticulation

Diagrammes Debye-Scherrer (rayons X) après traitement à 2900° C

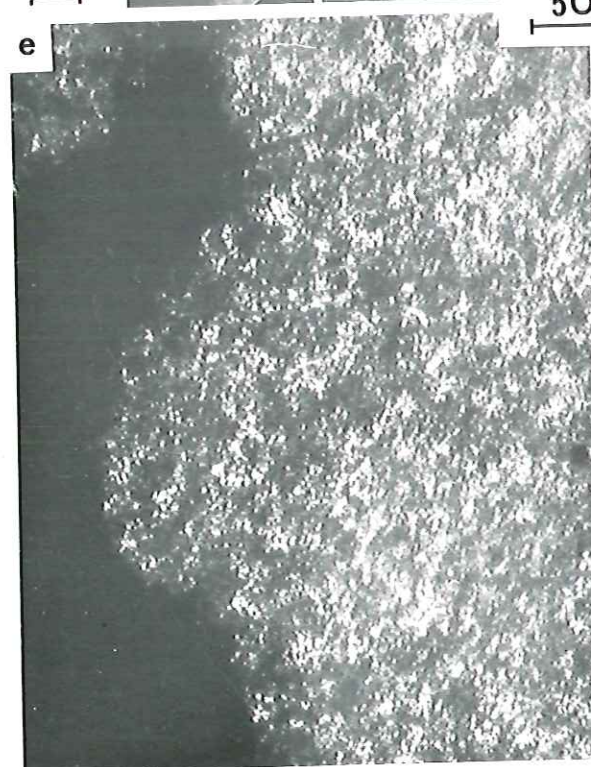
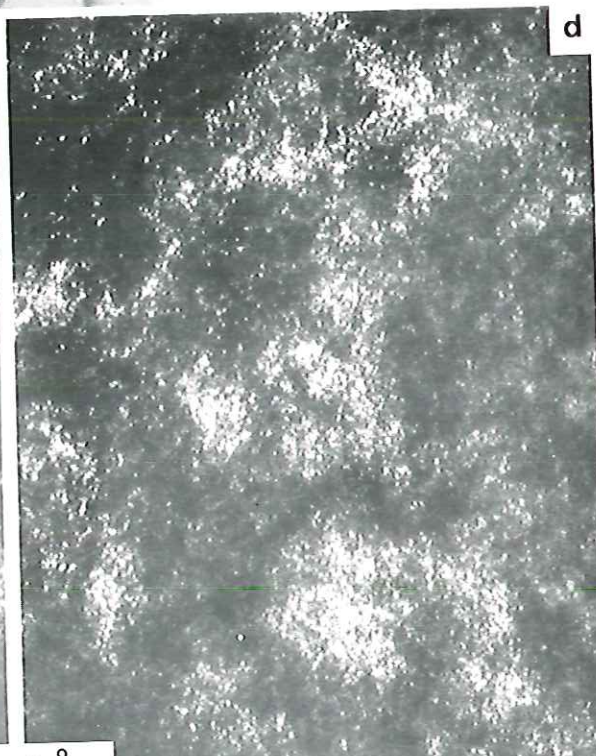
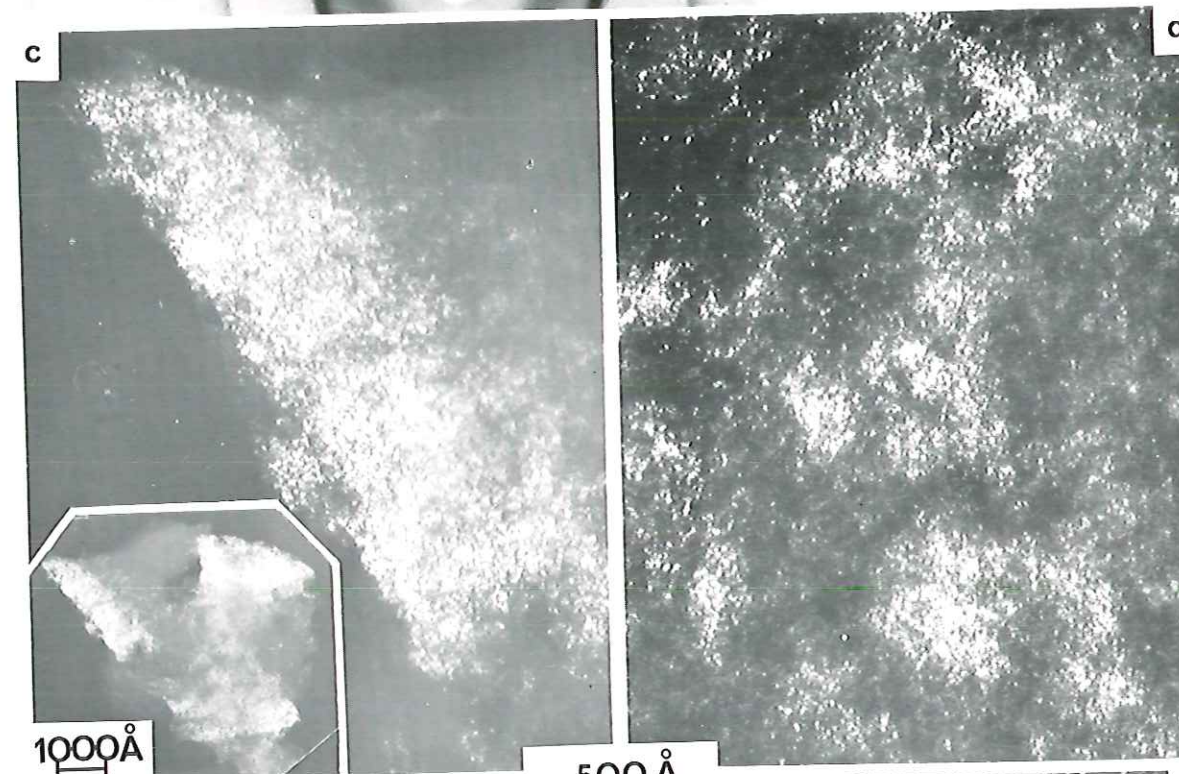
- III a - Kuckersite non réticulée (p. 44) $P = 0,35$. On observe nettement la modulation des bandes 10 et 11.
- III b - Kuckersite réticulée 1 heure à 200° C (p. 49), $P \ll 0,15$. Les modulations des bandes 10 et 11 ont disparu. L'échantillon est turbostratique.

Fonds noirs 002 après traitement à 1000° C

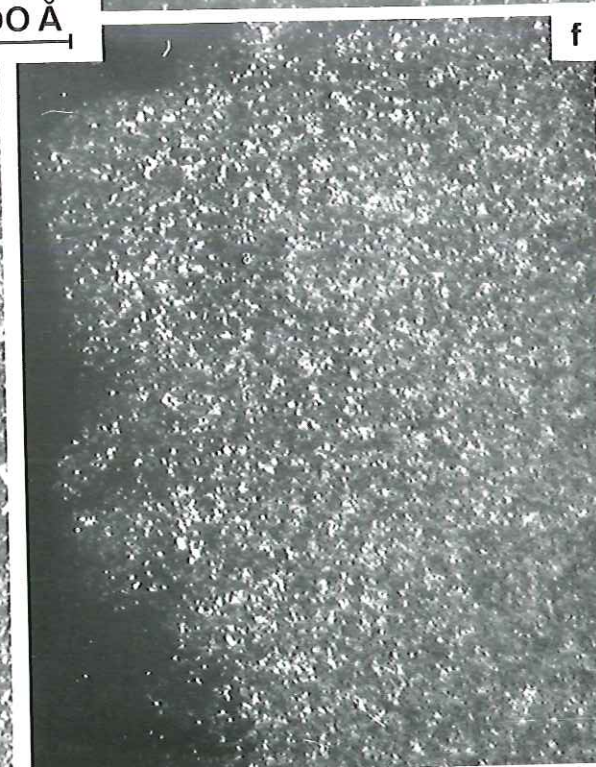
- III c - Kuckersite non réticulée (p. 46 et 52) ; orientation moléculaire de stade 7 ou > 7 (2000 Å).
L'encart représente l'ensemble du fragment à plus faible grandissement.
- III d - Kuckersite réticulée 30 minutes à 200° C (p. 52) ; orientation moléculaire de stade 6 (300-400 Å) ; phase majoritaire.
- III e - Kuckersite réticulée 1 heure à 200° C (p. 52) ; orientation moléculaire de stade 3 (100-150 Å) ; phase majoritaire.
- III f - Kuckersite réticulée 6 heures à 200° C (p. 52) ; orientation moléculaire de stade 1 (< 50 Å).

PL. III

002 10(0) 004 11(0)



500 Å



P L A N C H E IV

KUCKERSITE NON RETICULEE : Carbonisation et graphitisation
microscopie électronique, p. 48

Après traitement à 1000° C

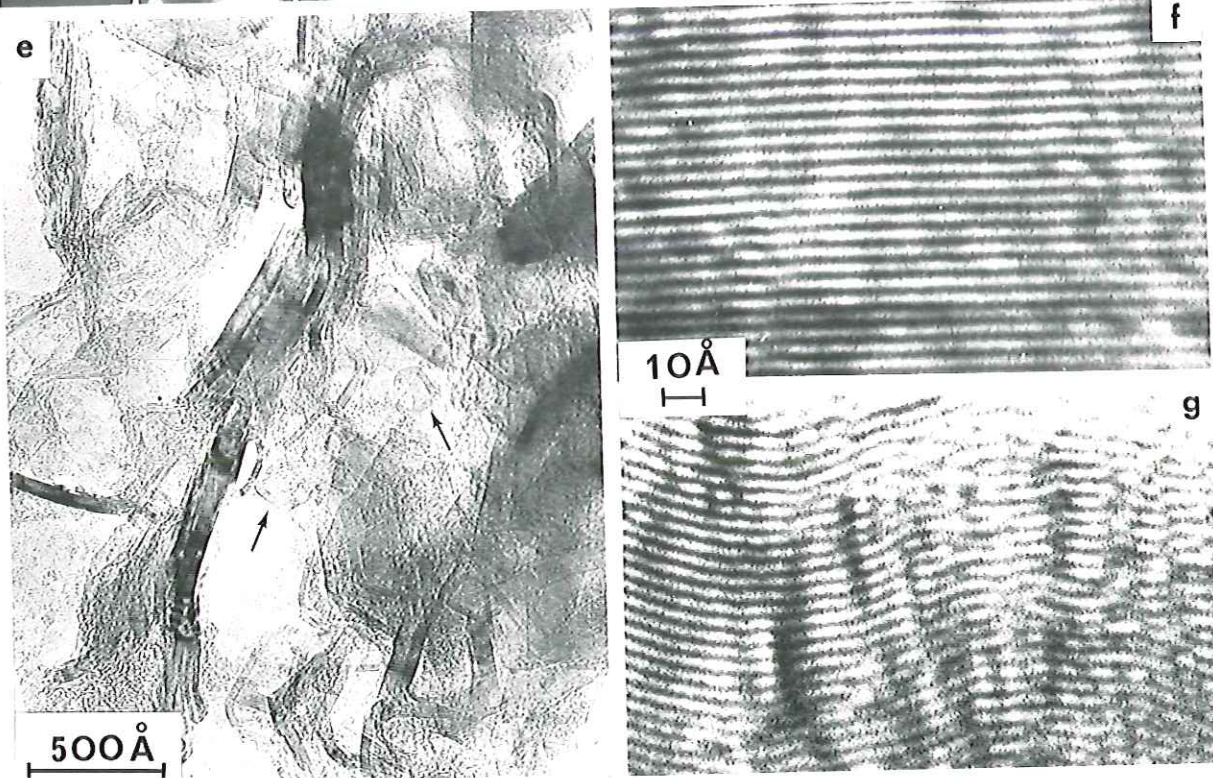
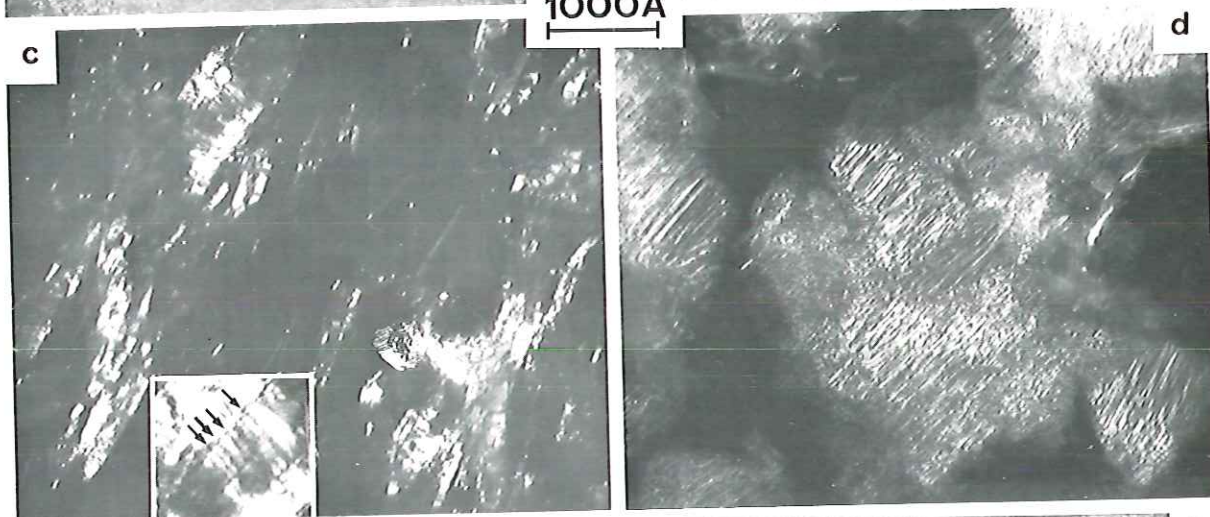
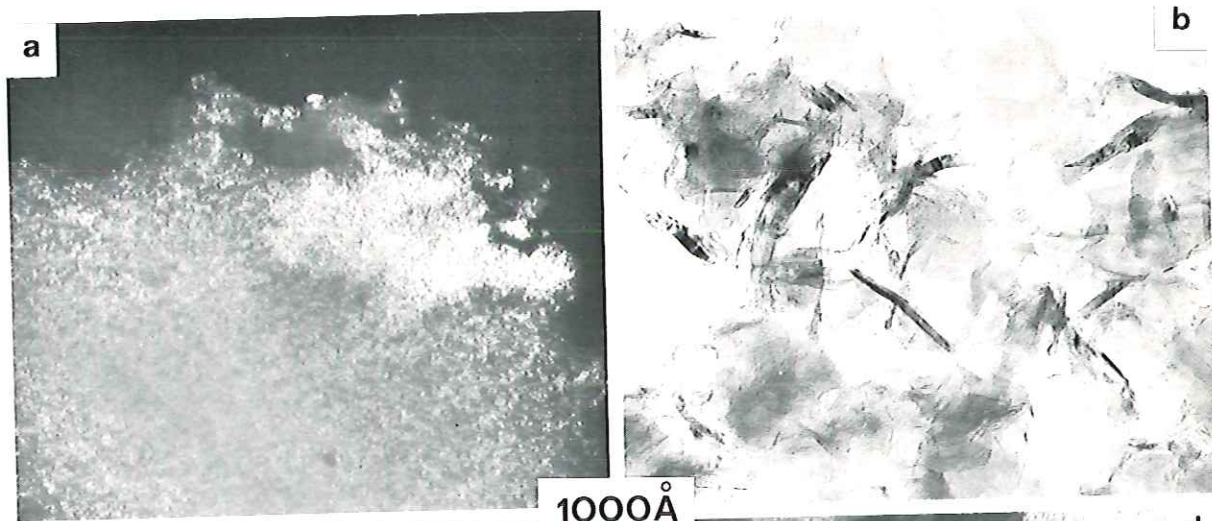
- IV a - Kuckersite non réticulée.
Fond noir 002 montrant l'inhomogénéité du matériau :
phase majoritaire de stade 7 ou > 7 (2000 Å) associée
à la phase minoritaire de stade 2 (50-100 Å), cliché
à comparer avec IV e.

Après traitement à 2900° C

- IV b,c,d,e,f - Kuckersite non réticulée.
- b - fond clair représentant l'ensemble de mésopores de 2000 Å
 - c - fond noir 002 montrant les parois de mésopores ; en encart : agrandissement d'une paroi montrant que celle-ci est entièrement traversée par une même frange de Bragg ; le nombre de couches par empilement est donc égal à l'épaisseur de la paroi (L_c grand).
 - d - fond noir 11 montrant le grand diamètre des couches ; L_a voisin de 2000 Å (dimension d'une paroi de mésopore vue obliquement par rapport au faisceau incident).
 - e - fond clair à fort grandissement montrant l'inhomogénéité du matériau : phase majoritaire de mésopores de 2000 Å correspondant au stade 7 ou > 7 de IV a associée à la phase minoritaire de micropores de 100 Å (flèches) correspondant au stade 2 de IV a.
 - f - franges de réseau 002 montrant la raideur et la perfection des couches à longue distance.

Après traitement à 1820° C

- IV g - Kuckersite non réticulée ; franges de réseau 002.
Aspect caractéristique des carbones turbostratiques avec disposition en zigzag des couches aromatiques.



P L A N C H E V

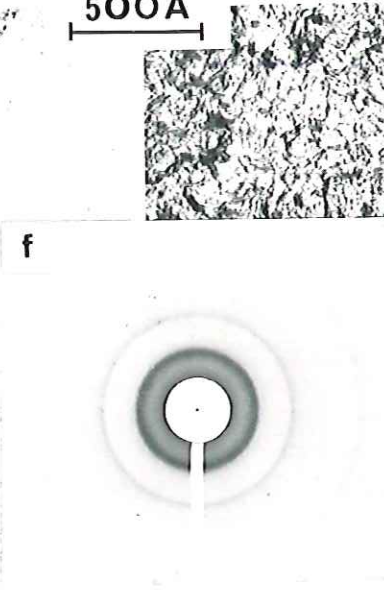
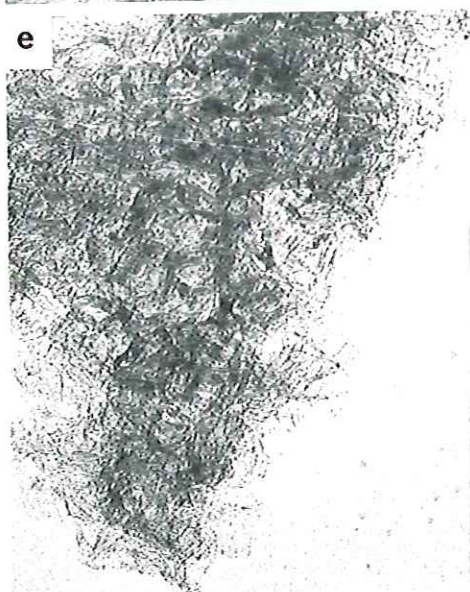
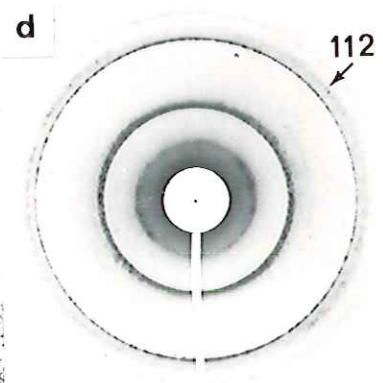
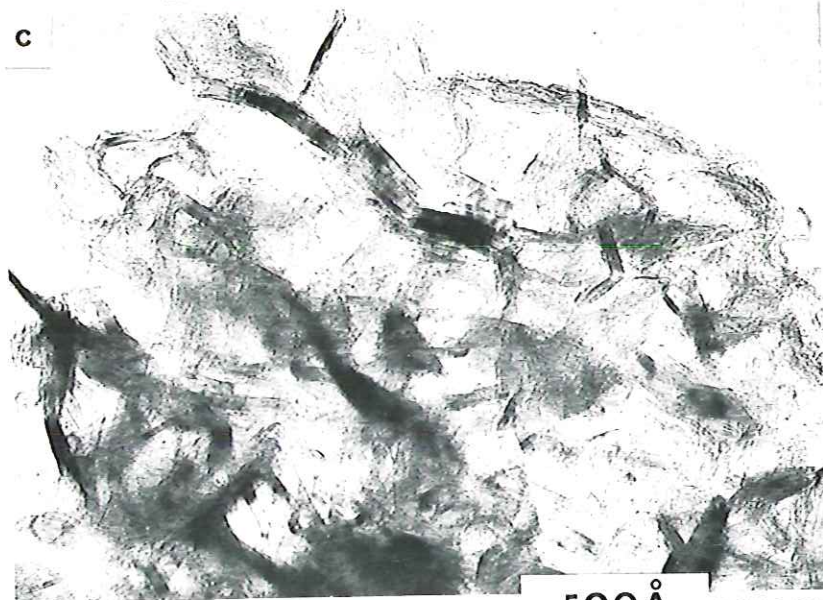
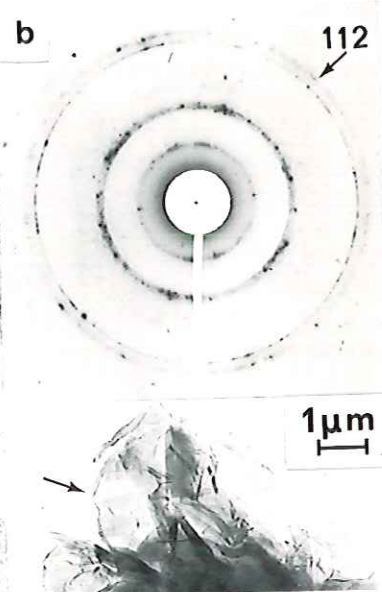
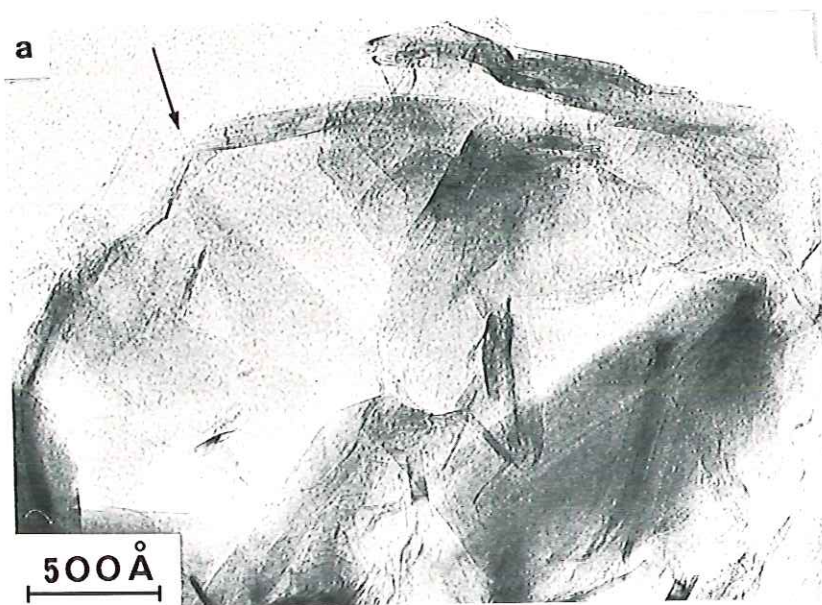
KUCKERSITE APRES TRAITEMENT A 2900°C :

effet de la réticulation (p. 47 et 53)

Fond clair et diffraction à aire sélectionnée

- V a,b - Kuckersite non réticulée
 - a - mésopore de 2000 \AA correspondant au stade 7 ou > 7 à 1000°C avec des parois polyédriques (flèche) ; l'encart représente le fragment à plus faible grossissement
 - b - diagramme montrant la modulation 112 marquée.
- V c,d - Kuckersite réticulée 30 minutes à 200°C
 - c - mésopores de 400 \AA correspondant à la phase majoritaire de stade 6 à 1000°C
 - d - diagramme montrant une modulation 112 peu marquée
- V e,f - Kuckersite réticulée 1^o heure à 200°C , phase majoritaire.
 - e - micropores de 150 \AA correspondant au stade 3 majoritaire à 1000°C
 - f - diagramme turbostratique commun à e et à g
- V g - Kuckersite réticulée 164 heures à 200°C ; micropores d'environ 50 \AA (flèche) correspondant au stade 1 de l'orientation moléculaire à 1000°C

PL . V



P L A N C H E VI

ASPHALTE ARABE LEGER : effet de la réticulation

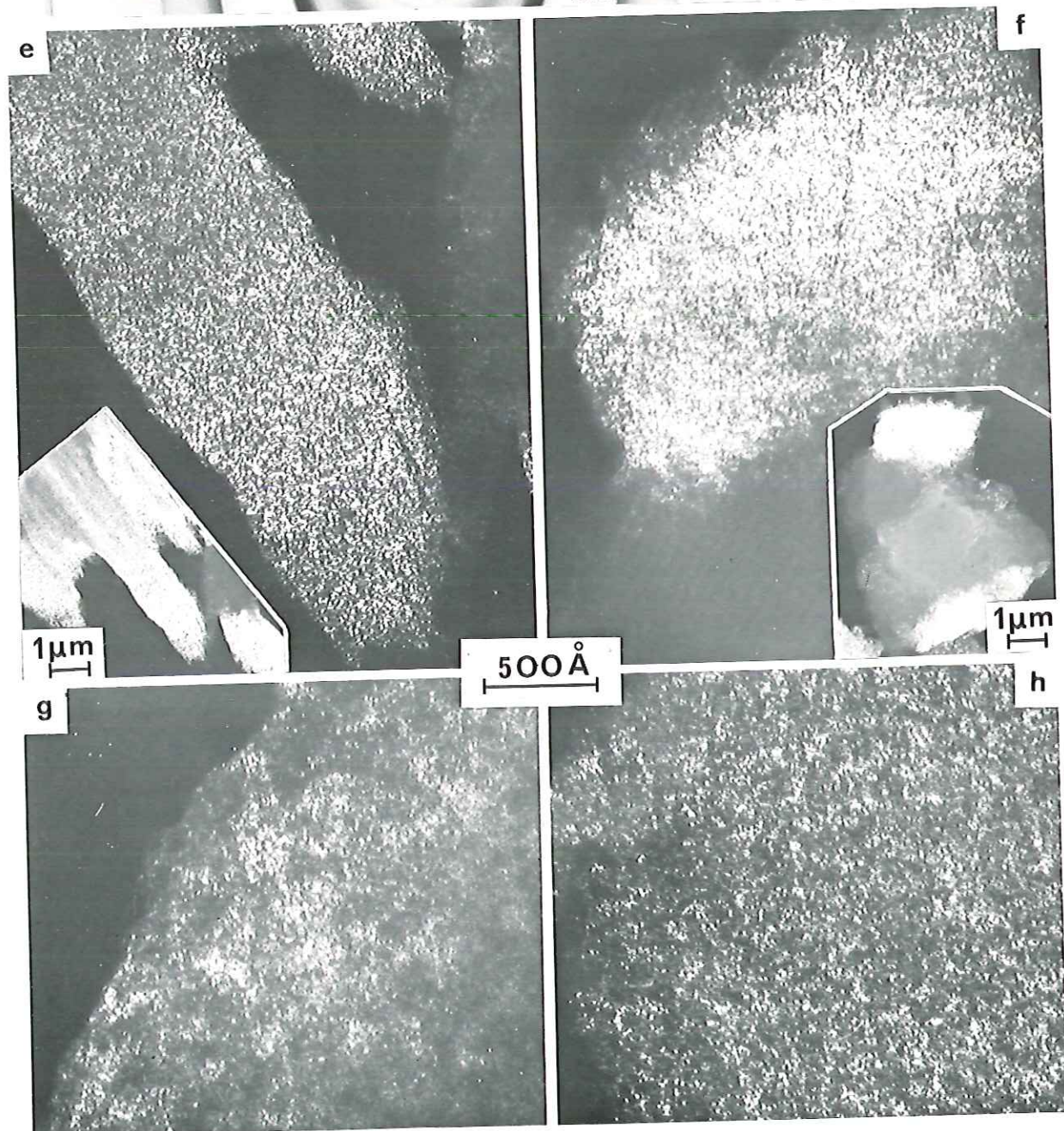
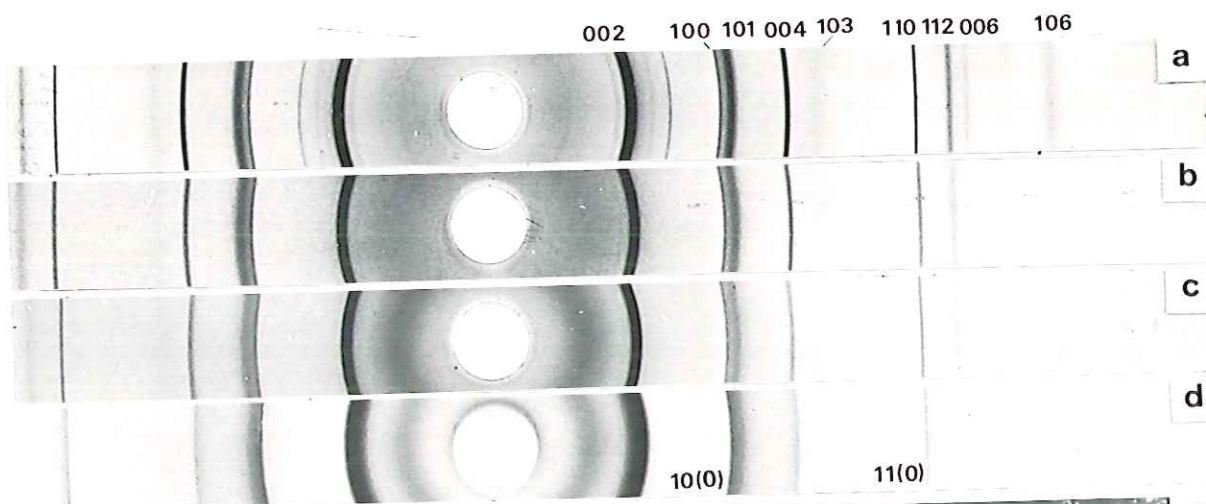
Diagrammes Debye-Scherrer (rayons X) après traitement à 2900° C

- VI a - Asphalte non réticulé (p. 44). $P = 0,75$
- VI b,c,d - Asphalte réticulé à 200° C pendant 1 heure, 2 heures et 164 heures (p. 49). P décroît à 0,65 et 0,18.
Les réflexions 10 ℓ avec $\ell > 1$ disparaissent. 101 et 112 s'atténuent puis disparaissent. En d, le matériau est presque turbostratique (101 et 112 peu marquées)

Fonds noirs 002 après traitement à 1000° C

- VI e - Asphalte non réticulé (p. 46 et 52) ; orientation moléculaire de stade 8 (mésophase coalescée).
L'encart représente le fragment à plus faible grossissement. La taille de l'orientation moléculaire est supérieure à la plus grande particule observable.
- VI f - Asphalte réticulé 2 heures à 200° C (p. 52) ; orientation moléculaire de stade 7 ou > 7 (2000 Å).
Cette phase est présente en quantité notable, associée à la mésophase majoritaire (VI e) et à une orientation moléculaire de stade 5 (VI g).
L'encart représente le fragment à plus faible grossissement.
- VI g - Asphalte réticulé 2 heures à 200° C (p. 52) ; orientation moléculaire de stade 5 (250-300 Å).
Phase associé à VI e et f.
- VI h - Asphalte réticulé 164 heures à 200° C (p. 52) ; orientation moléculaire de stade 2 (50-100 Å).
Phase majoritaire.

PL . VI



P L A N C H E VII

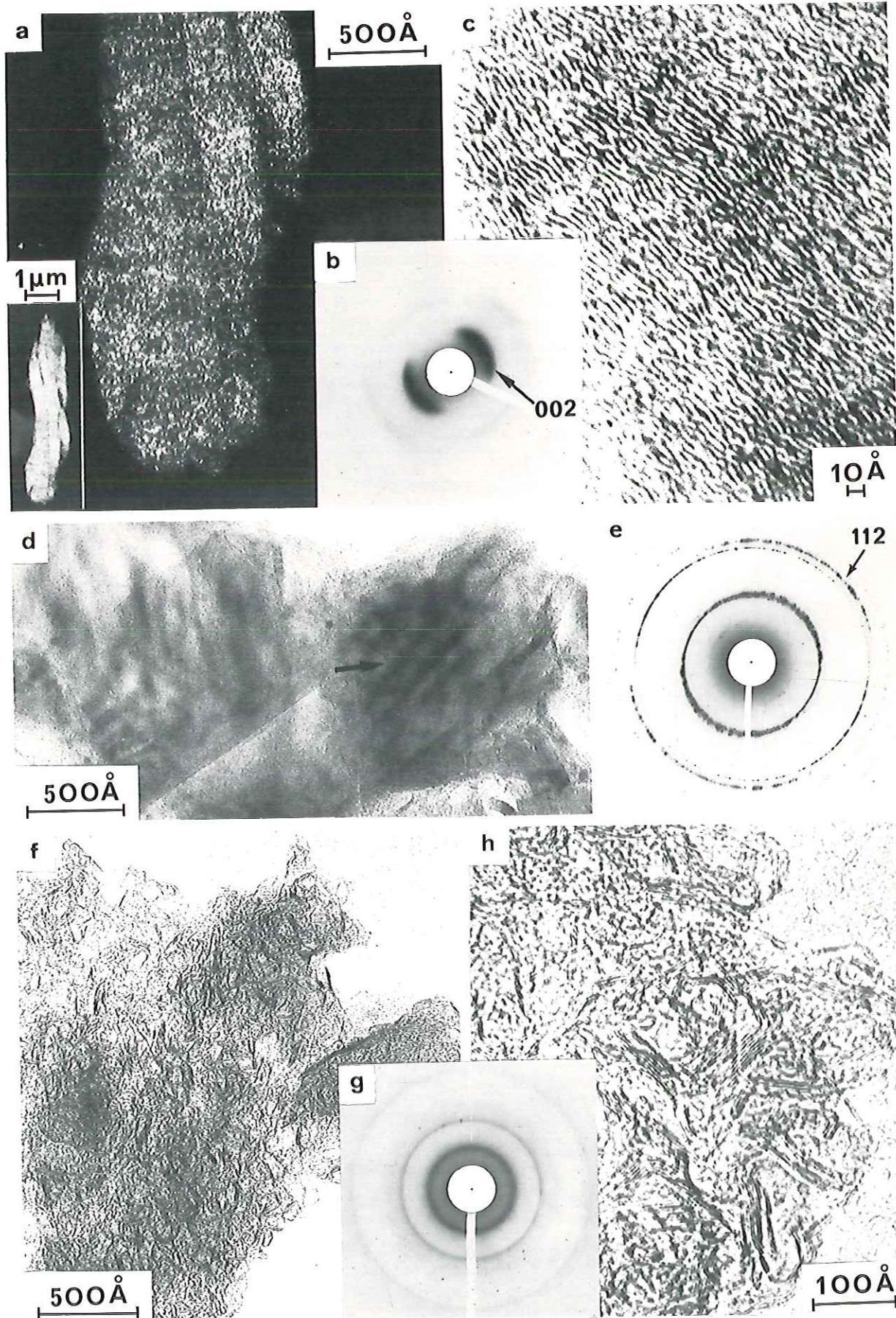
ASPHALTE : "Arabe Léger"

Après pyrolyse à 1000° C

- VII a - Asphalte non réticulé ; fond noir 002 ; orientation moléculaire de stade 8 (voir VI c) correspondant à la mésophase coalescée. L'encart représente le fragment à plus faible grandissement (p. 46).
- VII b - Diagramme DEAS correspondant au fragment de VII a orienté par rapport au cliché VII c. Les arcs 002 mettent en évidence l'orientation préférentielle des couches aromatiques.
- VII c - Franges de réseau 002 de VII a montrant la texture en zigzag et le parallélisme à longue distance des couches aromatiques.

Après pyrolyse à 2900° C : effet de la réticulation (p. 47 et 53)

- VII d,e - Asphalte non réticulé
- d - Fond clair. Grande lamelle de graphite avec moirés (flèche)
 - e - Diagramme DEAS de la particule VII d. Absence de 002 (la particule est posée presque à plat). Les anneaux 100, 110 et 112 (caractéristique de l'ordre tridimensionnel) sont fins et ponctués.
- VII f,g,h - Asphalte réticulé 16^h heures à 200° C.
- f - Fond clair. Micropores de 100 Å (phase majoritaire) correspondant au stade 2 majoritaire à 1000° C
 - g - Diagramme DEAS de la particule VII f. Structure turbostratique
 - h - Franges de réseau 002 montrant la perfection et la raideur des couches aromatiques ainsi que la forme polyédrique et la taille (~ 100 Å) des micropores



P L A N C H E VIII

PHASES CARBONEES PARTICULIERES

Diagrammes de poudre (chambre Guinier de Wolf)

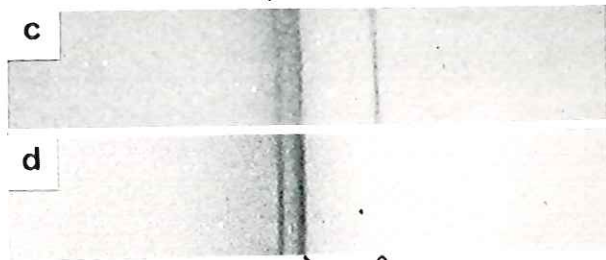
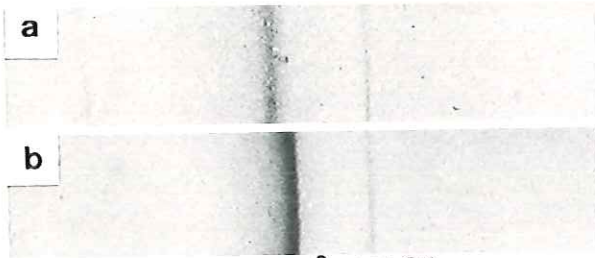
- VIII a - Asphalte "Arabe léger" réticulé 164 heures chauffé à 1600° C (p. 71) ; à 200° C
- VIII b - Asphalte "Arabe léger" réticulé 164 heures chauffé à 2900° C. La raie initialement à 3,43 Å est remplacée par une raie à 3,36 Å (p. 71)
- VIII c - Asphalte réticulé 24 heures chauffé à 2900° C ; Coexistence des deux raies à 3,36 et 3,43 Å
- VIII d - Coke de saccharose chauffé à 2900° C ; coexistence des deux raies

Microscopie électronique après pyrolyse à 1600° C

- VIII e,f - Phase à 3,43 Å dans l'asphalte réticulé 2 heures
 - e - fond clair. Mésopores provenant de la coalescence de micropores.
En encart, vue d'ensemble
 - f - diagramme DEAS correspondant à VIII e et montrant la graphitisation partielle (modulation 112 marquée)
- VIII g,h - Phase majoritaire de l'asphalte réticulé 2 heures
 - g - fond clair
 - h - diagramme DEAS montrant la structure turbostratique (bandes 10 et 11 non modulées)

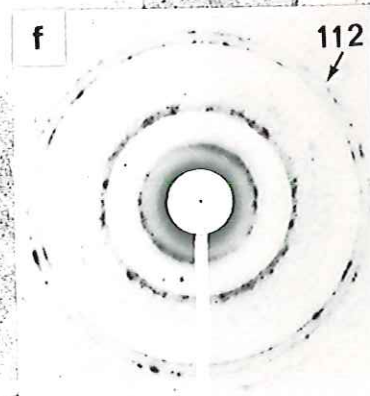
3,43Å 111 Si

3,43Å 111 Si

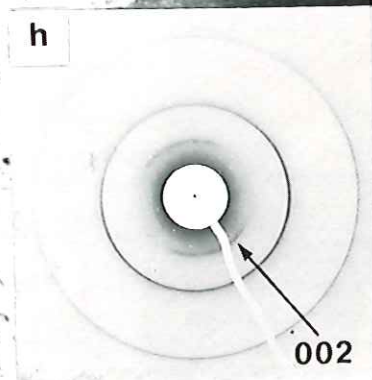
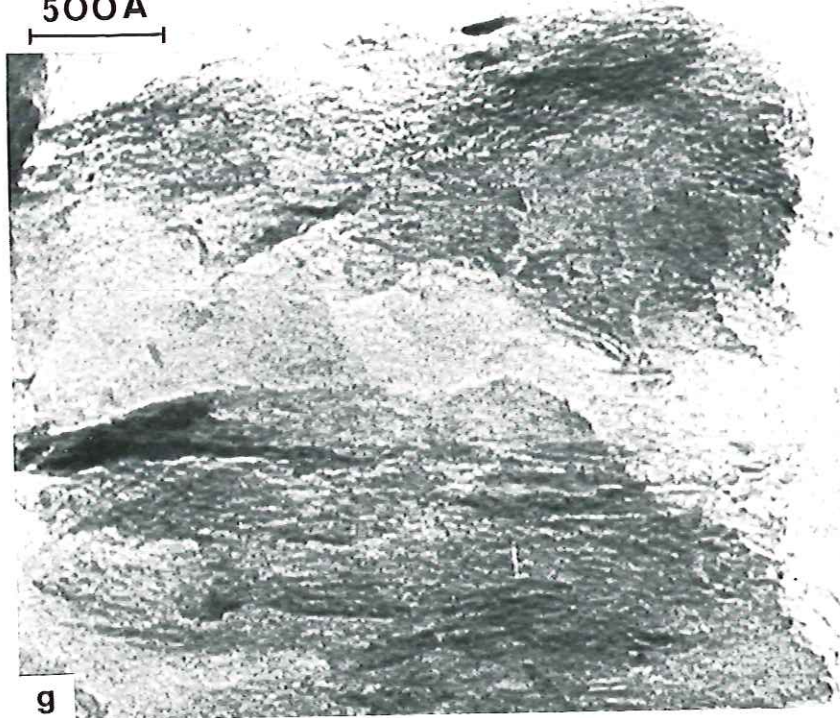


3,36Å 111 Si

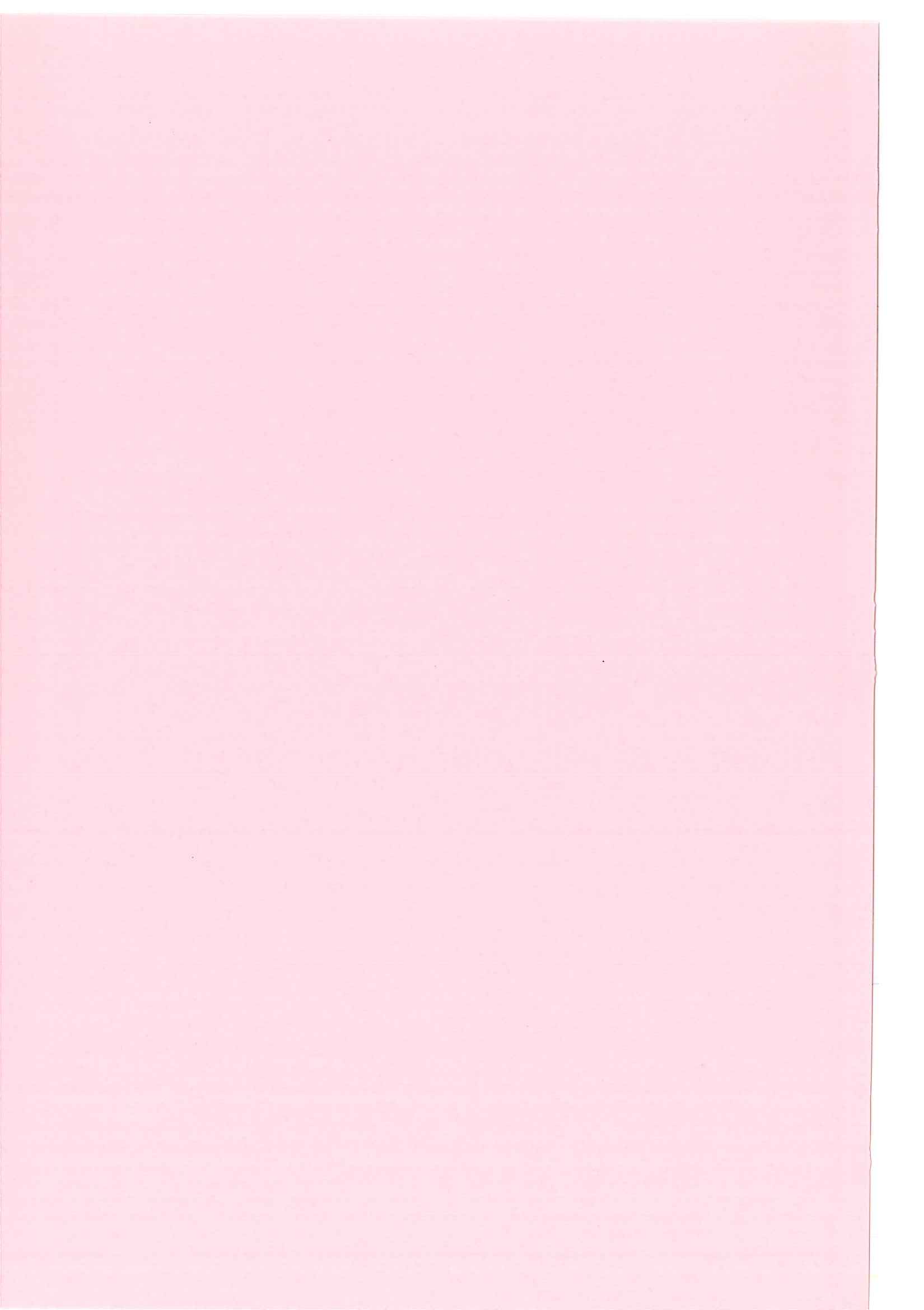
3,36 Å



500Å



BIBLIOGRAPHIE



B I B L I O G R A P H I E

- ALPERN B. (1980) - Pétrographie du kérogène.
in "Kerogen", ed. Technip.
- ALPERN B., MAUME F. (1969) - Etude pétrographique de l'oxydation
naturelle et artificielle des houilles.
Revue de l'Industrie Minérale, vol. 51, n° 11.
- AUDIER M., COULON M., OBERLIN A. (1980) - Relative crystallographic
orientation of carbon and metal in a filamentous catalytic carbon.
Carbon, 18, p. 73-76.
- AUDIER M., OBERLIN A., OBERLIN M., COULON M., BONNETAIN L. (1981) -
Morphology and crystalline order in catalytic carbons.
Carbon, 19, p. 217-224.
- AUGUIE D. (1979) - Mésophase carbonée et interaction entre coke de
pétrole et brai de houille.
Thèse Ingénieur-Docteur, Université d'Orléans.
- AUGUIE D., OBERLIN M., OBERLIN A., HYVERNAT P. (1980) - Microtexture
of mesophase spheres as studied by high resolution conventional
transmission electron microscopy (CTEM).
Carbon, 18, p. 337.
- AUGUIE D., OBERLIN M., OBERLIN A. (1981) - Formation of thin mesophase
layers at the interface between filler and binder in prebaked
anodes. Effect of mixing on mesophase.
Carbon, 19, n° 4, p. 277-284.
- BAKER R.T.K., HARRIS P.S. (1978) - The formation of filamentous carbon.
Chemistry and Physics of carbon, 14, p. 83.
- BENY-BASSEZ C., ROUZAUD J.N., OBERLIN A. (1981) - Premières applications
de la microsonde MOLE à effet Raman à l'étude d'une série de charbons.
C.R.A.S., t. 293, p. 509.
- BILLARD J. (1980) - Discotic mesophase a review.
Chem. Phys. Ser., 11, Berlin.
- BOEHM H.P. (1973) - Carbon from monoxide disproportionation on Nickel
and Iron catalysts.
Carbon, 11, p. 583-590.
- BONIJOLY M. (1980) - Evolution des substances carbonées naturelles.
Formation du graphite.
Thèse de spécialité, Université d'Orléans.

- BONIJOLY M., OBERLIN M., OBERLIN A. (1981) - Possible mechanism for natural graphite formation.
Coal Geol., 1, n° 4.
- BONNAMY S., OBERLIN A. (1982) - Heat-treatment of two heavy petroleum products containing Vanadium and Nickel.
Carbon, sous presse.
- BOULMIER J.L., OBERLIN A., DURAND B. (1975) - Structural study of some series of kerogens and relation to carbonization process (high resolution electron microscopy).
in "Proceeding of the 7th international meeting on organic geochemistry" Madrid, ed. ENADIMSA.
- BOULMIER J.L. (1976) - Etude structurale de quelques séries de roches sédimentaires carbonées par microscopie électronique à haute résolution.
Thèse d'Etat, Université d'Orléans.
- BOURAOUI A. (1965) - Structure des carbones prégraphitiques. Etude des défauts et distorsions.
Thèse d'Etat, Université de Paris.
- BROOKS J.D., TAYLOR G.H. (1968) - The formation of some graphitizing carbons.
Chemistry and Physics of carbon, 4, 243. P.L. Walker ed., New-York.
- CHERMIN H.A.G., VAN KREVELEN D.W. (1957).
Fuel, 36, p. 85.
- CHUKHANOV Z.F. (1938).
Zhur. Tekh. Fiz., 8, p. 7.
- COMTE-TROTET J.R. (1975) - Etude sur la cristallisation des carbones
Thèse 3ème cycle, Université d'Orléans.
- DAVIDSON H.W., LOSTY H.H.W. (1960) - An interpretation of the mechanical behavior of carbons.
Proc. of the 4th conference of carbon, Buffalo.
- DURAND B. (1980) - Procedures for kerogen isolation.
in Kerogen, ed. Technip.
- DURAND B., MONIN J.C. (1980) - Elemental analysis of kerogens.
in Kerogen, ed. Technip.
- FEYS R., GEFFROY J., VETTER P. (1967) - Un cas nouveau de graphitisation du charbon par une intrusion éruptive à Cali (Colombie).
Annales de la Soc. Geol. Nord, 87, p. 145.
- FISCHBACH D.B. (1971) - The kinetics and mechanism of graphitization.
Chemistry and Physics of Carbon, 7, p. 1-97.
- FITZER E., KEGEL B. (1968) - Reaktionen von Kohlenstoffgesättigter vanadium carbidsch melze mit un geordnetem kohlenstoff.
Carbon, 6, p. 433.

- FITZER E., MUELLER K., SCHAEFER W. (1971) - The chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon.
Chemistry and Physics of Carbon, 7, p. 237.
- FITZGERALD D. (1956).
Trans. Faraday Soc., 52, p. 362.
- FITZGERALD D., VAN KREVELEN D.W. (1959) - Chemical structure and properties of coal.
Fuel, 38, p. 17-37.
- FONTON de S. (1978) - Croissance cristalline des carbones sous pression et à haute température.
Thèse Ingénieur-Docteur, Université d'Orléans.
- FONTON de S., OBERLIN A., INAGAKI M. (1980) - Characterization by electron microscopy of carbon phases (intermediate turbostratic phase and graphite) in hard carbons when heat-treated under pressure.
J. of Materials Science, 15, p. 909-917.
- FRANKLIN R.E. (1950) - The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon.
Acta. Cryst., 3, p. 107.
- FRANKLIN R.E. (1951a) - The structure of graphitic carbons.
Acta. Cryst., 4, p. 253.
- FRANKLIN R.E. (1951b) - Croissance des cristallites dans les carbones graphitables et non graphitables.
Proceed. Royal Soc., 209, p. 196-218.
- GILLOT J., LUX B., CORNUAULT P., DUCHAFFAUT F. (1968) - Formation de carbones catalytiques.
Dent. Keram. Ges., 45, p. 224.
- GOMA J., OBERLIN M. (1980) - Graphitization of thin carbon films.
Thin Solid films, 65, p. 221-232.
- HERZFELD K.F., GRIFFING V. (1955) - Fundamentals physics of gases.
in : Thermodynamics and Physics of matter, vol. 1, ed. Princeton.
- HOUSKA C.R., WARREN B.E. (1954) - X-ray study of the graphitization of carbon black.
J. of Applied Physics, 25, n° 12, p. 1503.
- INAGAKI M., OBERLIN A., NODA T. (1975) - Structural changes of graphitizing carbons during graphitization. Review.
Tanso, 81, p. 68.
- INAGAKI M., OBERLIN A., FONTON de S. (1977) - Texture change in hard carbon on heat-treatment under pressure.
High Temp.-High Press, 9, p. 453-460.

- JOSEPH D., OBERLIN A., OBERLIN M. VILLEY M. (1980) - Effect of oxidation on carbonization.
Carbon 80, Baden-Baden.
- KREVELEN VAN D.W. (1961).
Coal. Elsevier, London.
- LOISON R., FOCH P., BOYER A. (1970).
Le Coke, ed. B. Durand, Paris.
- MILLET J., VIVARES A. (1963) - Composition chimique des cokes et graphitisation.
Journal de Chimie Physique, 1, p. 553.
- MAIRE J. (1967) - Recherche sur le phénomène de la graphitisation.
Thèse d'Etat, Université de Paris.
- MAIRE J., MERING J. (1970) - Graphitization of soft carbons.
in "Chemistry and Physics of Carbon", 6, p. 125.
- MARCHAND A., LIBERT P., COMBAZ A. (1969) - Essai de caractérisation physico-chimique de la diagenèse de quelques roches organiques "biologiquement homogènes".
Rev. Inst. Fr. Pétrole, 24, n° 1, p. 3-20.
- MONTHIOUX M. (1980) - Caractérisation de produits pétroliers lourds par traitements thermiques, diffraction des rayons X et microscopie électronique à haute résolution.
Thèse 3ème cycle, Université d'Orléans.
- MONTHIOUX M., OBERLIN M., OBERLIN A., BOURRAT X., BOULET R. (1982) - Heavy petroleum products microtexture and ability to graphitize.
Carbon, sous presse.
- MROZOWSKI S. (1956) - Mechanical strength thermal expansion and structure of cokes and carbons.
Proc. 1st Conf. on Carbon, Buffalo, p. 31.
- OBERLIN A., ROUSSEAU F. (1968) - Graphitisation partielle de quelques carbones durs. Etude en microscopie et microdiffraction électroniques.
J. Appl. Cryst., 1, p. 218.
- OBERLIN A., ROUSSEAU F. (1970) - Graphitisation partielle de quelques carbones durs. Etude en microscopie et microdiffraction électroniques.
J. Appl. Cryst., 3, p. 105.
- OBERLIN A. (1979) - Application of dark-field electron microscopy to carbon study.
Carbon, 17, p. 7-20.
- OBERLIN A., TERRIERE G. (1972a) - Evolution thermique d'un anthracite.
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 275, série C, p. 649.
- OBERLIN A., TERRIERE G. (1972b) - Utilisation des techniques de contraste de diffraction dans l'étude d'un mélange de phases carbonées très désorganisées.
J. Microscopie, 14, p. 1-6.

- OBERLIN A., BOULMIER J.L., DURAND B. (1973a) - Natural evolution (catagenesis) related to carbonization (as studied by high resolution electron microscopy).
in "Advances in organic geochemistry", ed. Technip.
- OBERLIN A., TERRIERE G. (1973b) - Etude de la graphitisation d'un carbone d'anthracène.
J. Microscopie, 18, n° 2, p. 247.
- OBERLIN A., BOULMIER J.L., DURAND B. (1974) - Electron microscope investigation of the structure of naturally and artificially metamorphosed kerogen.
Geoch. Cosmoch. Acta, 38, p. 647-650.
- OBERLIN A., TERRIERE G. (1975a) - Graphitization studies of anthracites by high resolution electron microscopy.
Carbon, 13, p. 367-376.
- OBERLIN A., TERRIERE G., BOULMIER J.L. (1975b) - Carbonification, Carbonization and Graphitization as studied by High Resolution Electron Microscopy.
Tanso, n° 80 et Tanso, n° 83.
- OBERLIN A., OBERLIN M., COMTE-TROTET J.R. (1976) - Cristallisation "catalytique" des carbones.
J. Microscopie et Spectro électronique, 1, p. 391.
- OBERLIN A., BOULMIER J.L., VILLEY M. (1980a) - Electron microscopic study of kerogen microtexture. Selected criteria for determining the evolution path and evolution stage of kerogen.
in "Kerogen", ed. Technip.
- OBERLIN A., VILLEY M., COMBAZ A. (1980b) - Influence of elemental composition on carbonization: Pyrolysis of kerosen shale and kuckersite.
Carbon, 18, p. 347-353.
- OBERLIN A., OBERLIN M. (1982) - Graphitization of carbonaceous materials as studied by TEM and X-Ray diffraction.
J. Microscopy (à paraître).
- PACAUT A. (1971) - The kinetics of graphitization.
Chemistry and Physics of Carbon, 7, p. 107-153.
- ROBIN P. (1975) - Caractérisation des kérogènes et de leur évolution par spectroscopie infra-rouge.
Thèse Doctorat, Université de Louvain
- ROGUE J.
Résultats non publiés.
- ROUSSEAUX F. (1968) - Graphitisation partielle de quelques carbones durs (étude en microscopie électronique et diffraction électronique).
Thèse 3ème cycle, Université de Paris.

- ROUXHET P.G., VILLEY M., OBERLIN A. (1979) - Infrared study of the pyrolysis products of sporopollenin and lignite.
Geoch. Cosmoch. Acta, 43, p. 1705-1713.
- ROUZAUD J.N., OBERLIN A., DURAND B. (1981a) - Physico-chemical characterization of coalification.
Tenth Int. Meeting on Organic Geochemistry, Bergen.
- ROUZAUD J.N., OBERLIN A. (1981b) - Structural and microtextural studies of natural and heat-treated coals.
in "Conférence Internationale sur la science du charbon", Dusseldorf.
- SHIRAISHI M., TERRIERE G., OBERLIN A. (1978) - Electron microscopic study on graphitization of bulk mesophases.
Journal of materials Science, 13, p. 702-710.
- TSUZUKU T. (1957) - Dislocations in graphite crystals.
Proc. 3rd conf. on Carbon, Buffalo, p. 433.
- VILLEY M. (1979) - Simulation thermique de l'évolution des kérogènes.
Thèse d'Etat, Université d'Orléans.
- VILLEY M., OBERLIN A., COMBAZ A. (1979) - Influence of elemental composition on carbonization pyrolysis of sporopollenin and lignite as models of kerogens.
Carbon, 17, p. 77-86.
- VINCENT E.J., LENA L., GARDEN B., RUIZ J.M. (1978) - Epargne d'énergie et opérations chimiques industrielles.
Rapport d'A.T.P.
- VITOROVIC D. (1980) - Structure elucidation of kerogen by chemical methods.
in "kerogen", ed. Technip, Paris.
- WARREN B.E. (1941) - X-ray Diffraction in random layer lattices.
Physical Review, 59, n° 9.

L I S T E D E S F I G U R E S

<u>Figures</u>	<u>Pages</u>
1 - Diagramme de van Krevelen.....	7
2 - Courbes d'A.T.D, d'A.T.G. et D.T.G. de la sporopollénine.....	10
3a - Orientation moléculaire dans un carbone turbostratique.....	12
3b - Texture poreuse d'un carbonisat.....	12
4 - Texture de la mésophase selon Brooks et Taylor.....	13
5 - Diffractogrammes de Rayons X :	
a : carbone turbostratique.....	17
b : graphite.....	17
6 - Modulation de la bande 10.....	17
7 - Moirés de rotation.....	18
8 - Pertes de poids en fonction de la durée d'oxydation à 200° C..	31
9 - Chemins d'oxydation à 200° C des précurseurs.....	32
10 - Variables $\Delta \left(\frac{H}{C} \right) + \Delta \left(\frac{O}{C} \right)$ et $\frac{O}{H}$ en fonction du logarithme de la durée d'oxydation à 200° C.....	33
11 - Récapitulatif des chemins d'oxydation.....	35
12 - Variables $\Delta \left(\frac{H}{C} \right) + \Delta \left(\frac{O}{C} \right)$ et $\frac{O}{H}$ en fonction du logarithme de la durée d'oxydation à différentes températures.....	36
13 - Les trois modes de planimétrie de la bande 2700-3700 cm ⁻¹ (OH).	38
14 - K 2700 - 3700 cm ⁻¹ (mode 1) en fonction de la durée d'oxydation	39
15 - K 2920 cm ⁻¹ en fonction de la durée d'oxydation.....	39
16 - K 2920 cm ⁻¹ en fonction du pourcentage pondéral d'hydrogène....	39
17 - K 1720 cm ⁻¹ en fonction de la durée d'oxydation.....	40
18 - Indice I _{C-OR} en fonction de la durée d'oxydation.....	40
19 - K 1720 cm ⁻¹ en fonction du pourcentage pondéral d'oxygène.....	40

FiguresPages

20	- Chemins d'oxydation de divers charbons.....	41
21	- P en fonction du logarithme de la composition élémentaire ($\frac{H}{O}$) des précurseurs bruts.....	44
22	- P en fonction du logarithme de l'orientation moléculaire des précurseurs bruts.....	47
23	- Logarithme de l'orientation moléculaire en fonction du logarithme ($\frac{H}{O}$) des précurseurs bruts.....	47
24	- P en fonction du logarithme de la composition élémentaire ($\frac{H}{O}$) des précurseurs bruts et oxydés.....	50
25	- P en fonction du logarithme de l'orientation moléculaire des précurseurs bruts et oxydés.....	52
26	- Logarithme de l'orientation moléculaire en fonction du logarithme de ($\frac{H}{O}$) des précurseurs bruts et oxydés.....	52
27a	- Chemin de pyrolyse de la sporopollénine.....	63
27b	- Courbe d'A.T.D. de la sporopollénine.....	63
28a	- Chemin de pyrolyse de la kuckersite.....	63
28b	- Courbe d'A.T.D. de la kuckersite.....	63
29	- Chemins d'oxydation des différents pyrolysats de la sporopollénine.....	64
30	- Chemins d'oxydation des différents pyrolysats de la kuckersite.	65
31	- Analogie des chemins d'oxydation des pyrolysats B et F de la sporopollénine et des "précurseurs" kuckersite oxydés 30 mn et asphalte oxydé 4 h.....	64
32	- Analogie des chemins d'oxydation du pyrolysats E de la kuckersite et de l'asphalte oxydé 24 h.....	65
33	- Spectres infra-rouge de la sporopollénine, kuckersite et asphalte bruts et oxydés au stade 3.....	Annexe 1
34	- Variable ($\frac{O}{H}$) de l'asphalte en fonction de la durée d'oxydation : points expérimentaux et courbe optimisée.....	Annexe 3

LISTE DES TABLEAUX

<u>Tableaux</u>	<u>Pages</u>
1 - Prix et tonnages des brais et des cokes.....	3
2 - Protocole analytique.....	27
3 - Comportement macroscopique des échantillons lors de la pyrolyse.....	30
4 - Récapitulatif des stades d'oxydation tels qu'ils sont déduits de l'analyse élémentaire.....	34
5 - Energies d'activation apparentes des réactions d'oxydation.	37
6 - Pentes d'oxydation du deuxième stade des précurseurs et des charbons.....	42
7 - Probabilités P de la gamme standard GFEC ⁻¹	43
8 - Probabilités P maximum et \bar{d}_{002} minimum des précurseurs.....	44
9 - Charte de l'étendue des orientations moléculaires en Å.....	45
10 - Tailles des orientations moléculaires à 1000° C et des pores à 2900° C des précurseurs.....	46
11 - Probabilités P maximum et \bar{d}_{002} minimum des échantillons réticulés.....	49
12 - Tailles des orientations moléculaires à 1000° C et des pores à 2900° C des matériaux réticulés.....	54
13 - Pentes et vitesses de réticulation des précurseurs et de leurs pyrolysats.....	66
14 - Taille des orientations moléculaires et rapport (O/H) des précurseurs et de leurs pyrolysats réticulés.....	67
15 - Récapitulatif des raies à 3,43 Å et 3,36 Å apparaissant au cours de la graphitisation des matériaux bruts et réticulés.....	72

The first part of the paper discusses the importance of the study of the history of the world, and the second part discusses the importance of the study of the history of the world.

T A B L E D E S M A T I E R E S

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
MISE AU POINT SUR LES DONNEES ACTUELLES RELATIVES A LA CARBONISATION, LA HOUILLIFICATION ET LA GRAPHITATION (PROGRESSIVE OU NON).....	5
1 - <u>CARBONISATION</u>	6
1.1. Introduction.....	6
1.2. Kérogènes et substances modèles.....	7
1.3. Résidus lourds pétroliers, brais, asphaltes et asphaltènes...	12
1.4. Charbons à vitrinite.....	14
1.5. Conclusion.....	15
2 - <u>GRAPHITATION</u>	16
2.1. Formation naturelle du graphite.....	16
2.2. Graphitisation progressive.....	16
2.2.1. Diffraction des rayons X.....	16
2.2.2. Microscopie et diffraction électronique.....	17
2.2.3. Résultats.....	19
3 - <u>CONCLUSION</u>	21
CHOIX ET PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	22
1 - <u>CHOIX DES ECHANTILLONS</u>	23
1.1. Lignite.....	23
1.2. Sporopollénine.....	24
1.3. Kuckersite.....	24
1.4. Asphalte.....	24
1.5. Résines α et mésophases.....	25
2 - <u>PYROLYSE</u>	25
3 - <u>OXYDATION</u>	26
4 - <u>PREPARATION POUR LA DIFFRACTION DES RAYONS X ET LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE</u>	26
5 - <u>PROTOCOLE ANALYTIQUE</u>	26

	<u>Pages</u>
RESULTATS	28
 <u>PREMIERE PARTIE : OXYDATION DES PRECURSEURS</u>	
1 - <u>COMPORTEMENT MACROSCOPIQUE AU COURS DE LA PYROLYSE</u>	30
2 - <u>PERTES DE POIDS AU COURS DE L'OXYDATION</u>	31
3 - <u>EVOLUTION DE LA COMPOSITION ELEMENTAIRE</u>	32
3.1. Oxydation à 200° C.....	32
3.2. Oxydation à des températures différentes.....	36
4 - <u>EVOLUTION DES GROUPES FONCTIONNELS</u>	38
4.1. Groupes OH (3430 cm ⁻¹).....	38
4.2. Groupes CH aliphatiques (2920 cm ⁻¹).....	39
4.3. Groupes carbonyles et carboxyles (1710 cm ⁻¹).....	40
5 - <u>COMPARAISON AVEC LES CHARBONS</u>	41
6 - <u>APTITUDE A LA GRAPHITATION</u>	42
6.1. Précurseurs non oxydés.....	43
6.1.1. Diffraction des rayons X.....	43
6.1.2. Microscopie et diffraction électroniques.....	45
• Traitements thermiques à 1000° C.....	45
• Traitements thermiques entre 1500 et 2900° C.....	47
6.2. Précurseurs oxydés à 200° C.....	49
6.2.1. Diffraction des rayons X.....	49
6.2.2. Microscopie et diffraction électroniques.....	51
• Après traitement thermique à 1000° C.....	51
• Après traitement thermique à 2900° C.....	53
6.2.3. Conclusion.....	54
6.3. Oxydation à 150° C.....	55
7 - <u>CONCLUSION</u>	55
 <u>DEUXIEME PARTIE : OXYDATION DES PRECURSEURS PREALABLEMENT PYROLYSES</u>	
1 - <u>INTRODUCTION</u>	62
2 - <u>ANALYSES ELEMENTAIRES ET THERMOGRAMMES DES PYROLYSATS</u>	63

	<u>Pages</u>
3 - <u>RETICULATION A 200° C DES DIFFERENTS PYRÔLYSATS</u>	64
3.1. Analyse élémentaire.....	64
3.1.1. Sporopollénine.....	64
3.1.2. Kuckersite.....	65
3.1.3. Comparaison avec les charbons.....	65
3.1.4. Conclusion.....	66
3.2. Microscopie et diffraction électroniques.....	67
3.2.1. Sporopollénine.....	67
3.2.2. Kuckersite.....	68
3.2.3. Conclusion.....	69

TROISIEME PARTIE : PHASES CARBONEES PARTICULIERES

1 - <u>DIFFRACTION DES RAYONS X</u>	71
2 - <u>MICROSCOPIE ELECTRONIQUE</u>	72
2.1. Travaux anciens sur les cokes de saccharose.....	72
2.2. Etudes ultérieures montrant l'influence de l'oxygène.....	73
2.2.1. Effet de la silice sur un carbone non graphitable.....	73
2.2.2. Préparation d'un charbon de saccharose très pur.....	74
2.3. Etude au microscope électronique des phases carbonées supplé- mentaires dans les précurseurs oxydés.....	75
3 - <u>CONCLUSION</u>	76
CONCLUSION.....	78

ANNEXES

PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES

BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

TABLE DES MATIERES